

Oxyimidester als neuartige Flammenschutzmittel für Polyolefine



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von M. Sc. Anina Leipold

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Rudolf Pfaendner

Darmstadt 2021

Tag der Einreichung: 04. Mai 2021

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 2021

Leipold, Anina: Oxyimidester als neuartige Flammenschutzmittel für Polyolefine

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2021

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-191489

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 2021

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licences>

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Matthias Rehahn für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses spannenden Themas und die gute Betreuung seitens des TU Darmstadt.

Bei Herrn Prof. Dr. Rudolf Pfeandner möchte ich mich ebenfalls für die hervorragende Betreuung, für das in mich gesetzte Vertrauen, sowie die fachliche Unterstützung, das auf den Punkt bringen der richtigen Fragestellungen und die Möglichkeit meine Arbeit am Fraunhofer LBF durchzuführen, bedanken.

Vielen Dank auch an Dr. Elke Metzsch-Zilligen und die Gruppe Additivierung für den fachlichen Austausch und die gute Zusammenarbeit. Vielen Dank auch an alle Kollegen, die sich in zahlreichen Stunden bei Brandprüfungen zur Verfügung gestellt haben, wenn zwei Hände und Augen zu wenig waren. Besonders Thomas Driever möchte ich danken für das Engagement, die Zuverlässigkeit und Kreativität während seiner Bachelorarbeit, die diese Arbeit weiter gebracht hat und gezeigt hat, dass sich ein Extruder mit Gesang viel besser putzen lässt. Vielen Dank auch an Bettina Weber und Christopf Schultheis für die tolle Zeit, die Unterstützung bei den TGA/DSC-Messungen, den Kaffeepausen und dem unvergesslichen Networking. Ein ganz besonders herzlicher Dank geht an Maria Gokhale-Stec, mit ihr zusammen war einiges leichter und auf jeden Fall vieles schöner.

Der Firma Songwon möchte ich für tolle Zusammenarbeit und die finanzielle Unterstützung bei diesem Projekt danken. Vielen Dank an Dr. Rolf Drewes, Dr. André Le Gal und Thomas Schmutz für die wertvollen fachlichen Diskussionen.

Dr. Frank Malz sei gedankt für die Unterstützung und Beratung bei NMR-Messungen, sowie Karsten Rode für die PY-GC/MS-Messungen und der Gruppe Materialanalytik für die HT-GPC-Messungen. Danke auch an Patrick Siegmeyer für die Unterstützung, wenn der Computer mal nicht so wollte, wie er sollte.

Bei meinen Eltern möchte ich mich bedanken, dass sie mich immer unterstützt haben und dabei stets gelassen geblieben sind, während sie fest hinter mir und meinem Weg standen. Bei meinen Schwestern Luna und Maari und ihren Partnern Martin und Thomas möchte ich mich für die erfreuliche Ablenkung bedanken, wenn der Kopf mal wieder frei werden musste.

Ein unendliches Dankeschön geht an meinen Mann Johannes, der mit mir, wie kein anderer, durch die Hochs und Tiefs meines Studiums und dieser Promotion gegangen ist, der mit mir nächtelang wachgeblieben ist, damit ich beim Schreiben Gesellschaft habe, mich unterstützt hat, wo er nur konnte und der mich mit seiner Beharlichkeit stets weiter vorangebracht hat. Vielen Dank.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Form einer Erfindungsmeldung sowie einem Vortrag veröffentlicht.

Erfindungsmeldung

DE102017212772B3 Halogenfreie Sulfonsäureester und/oder Sulfinssäureester als
Flammschutzmittel in Kunststoffen, diese enthaltende
Kunststoffzusammensetzungen und deren Verwendung
R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, A. Leipold, T. Driever, **2017**.

Vortrag

A. Leipold, E. Metzsch-Zilligen, R. Pfaendner Novel radical generators as high-performance flame retardants for polyolefines. FRPM **2017**, Manchester, UK.

1. Inhaltsverzeichnis

1.....Inhaltsverzeichnis	I
2.....Einleitung	1
3.....Theorie	3
3.1. Abbaumechanismen von Polymeren	3
3.2. Der Polymerbrand	8
3.2.1. Brandschutzmechanismen für Polymere	8
3.2.2. Halogenhaltige Flammschutzmittel	9
3.2.3. Phosphorhaltige Flammschutzmittel	13
3.2.4. Metallhydroxide und Oxide als Flammschutzmittel	15
3.3. Radikalgeneratoren als Flammschutzmittel	16
3.4. Theorie der verwendeten Methoden	18
3.4.1. Thermografie von Kunststoffen	18
3.4.2. Brandprüfungen	22
4.....Zielsetzung und grundsätzliche Erwägungen zum Vorgehen	25
4.1. Zielsetzung	25
4.2. Grundsätzliche Erwägungen zum Vorgehen	25
5.....Ergebnisse und Diskussion	30
5.1. Thermogravimetrische Analyse	30
5.2. Untersuchung mittels simultaner TGA/DSC	33
5.3. Beobachtung getemperter Proben mittels NMR-Spektroskopie	36
5.4. Untersuchung mittels Py-GC/MS	44
5.5. Untersuchung des Kettenabbaus nach der UL 94 Brandprüfung mittels HT-GPC	53
5.6. IR-Kamera Messungen	57
5.7. Fazit und Optimierungsstrategie	62
5.8. Einfluss der Fließfähigkeit des Matrixmaterials	65
5.9. Wirkung des Radikalgenerators O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300) in Polyethylen	67
5.10. Identifizierung weiterer Synergisten für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)	70
5.10.1. Metallhydroxide als Synergist für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)	72
5.10.2. Identifizierung weiterer Synergisten - phosphororganische Verbindungen	74
5.10.3. Phosphazene als Synergist für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)	74
5.10.4. Phosphinate als Synergist für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)	87
5.10.5. Organophosphate/Phosphatester als Synergisten für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)	96
5.10.6. Polysulfonyldiphenylphenylphosphonat (PSPPP) als Synergist für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)	100
5.10.7. Fazit der Untersuchung mit weiteren Synergisten für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)	105

5.11.	Einfluss der Partikelgröße auf die flammhemmende Wirkung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 bzw. FR 300 m) in Kombination mit Dimethylspiroposphat (PCO 900 und PCO 910).	106
5.11.1.	Einfluss der Partikelgröße auf die flammhemmende Wirkung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 m) in Kombination mit Phosphazen (SPB-100)	109
5.11.2.	Einfluss der Partikelgröße auf die flammhemmende Wirkung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 m) in Kombination mit Aluminiumhypophosphit und Organophosphat (Phoslite B 85 AX)	110
5.11.3.	Einfluss der Partikelgröße auf die flammhemmende Wirkung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 m) in Kombination mit 4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat) (PX-202)	112
5.11.4.	Einfluss der Partikelgröße auf die flammhemmende Wirkung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 m) in Kombination mit Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonat (PSPPP)	113
5.11.5.	Fazit der Versuche zum Einfluss der Partikelgröße von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 m) in Verbindung mit unterschiedlichen Synergisten	116
5.12.	Einfluss des Schmelzpunktes des Radikalgenerators	117
5.12.1.	Wirkung von O,O'-Isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester (FR 301) in Kombination mit Aluminiumhypophosphit und Organophosphat (Phoslite B 85 AX)	120
5.12.2.	Wirkung von O,O'-Isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester (FR 301) in Kombination mit 4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat) (PX-202)	122
5.12.3.	Wirkung von O,O'-Isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester (FR 301) in Kombination mit Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonat (PSPPP)	122
5.12.4.	Die Wirkung von O,O'-Isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester (FR 301) und Dimethylspiroposphat (PCO 910) in LDPE	125
5.12.5.	Fazit der Versuche zum Einfluss des Schmelzpunktes des Radikalgenerators	126
5.13.	Effekte von Füllstoffen und Antitropfmitteln in Kombination mit O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)	127
5.14.	Einfluss der Zersetzungstemperatur des Radikalgenerators auf die flammhemmende Wirkung	128
5.15.	Optimierung des Radikalgenerators	129
5.15.1.	PCO 900 und SPB-100 als Synergisten für 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (Oxysulfon-1)	131
5.15.2.	Verbesserung der Kombination aus 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1) und 2,4,8,10-Tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan, 3,9-dimethyl-, 3,9-dioxide (PCO 910) durch bessere Dispergierung	133
5.15.3.	4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat) (PX-202) als Synergist für 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1)	135
5.15.4.	Synergistische Wirkung zwischen 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1) und Poly[oxy(phenylphosphinylidene)oxy-1,4-phenylensulfonyl-1,4-phenylen] (PSPPP)	137
5.15.5.	Aluminiumhypophosphit in Verbindung mit einem Organophosphat (Phoslite B 85 AX) als Synergist für 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1)	138
5.15.6.	Die Effektivität des Radikalgenerators 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1) in PP-Dünnschichtanwendungen	139
5.15.7.	Die Wirkung der Synergisten Dimethylspiroposphat (PCO 910) und 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1) in LDPE	142
5.15.8.	Fazit der Optimierung des Radikalgenerators	144
6.....	Zusammenfassung und Ausblick	145

7.....Experimentalteil	148
7.1. Material	148
7.2. Herstellung der Compounds	149
7.3. Herstellung der Prüfkörper	150
7.3.1. Herstellung der Prüfkörper mittels hydraulischer Presse	150
7.3.2. Herstellung der Prüfkörper mittels Spritzgussverfahren	150
7.4. Synthesevorschriften	151
7.4.1. Darstellung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)	151
7.4.2. Darstellung von O,O'-Isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester (FR 301)	151
7.4.3. Darstellung von N-tosyloxyphthalimid (OS-1)	152
7.4.4. Darstellung von N,N'-Dihydroxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid (BCDI)	152
7.4.5. Darstellung von 1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihydro-4,8-ethenopyrrolo[3,4-f]isoindole-2,6(1H,3H)-diyl dibenzoat (BCDIE)	153
7.5. Analytische Methoden	153
7.5.1. Thermogravimetrische Analyse	153
7.5.2. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	153
7.5.3. Simultane thermogravimetrische Analyse und dynamische Differenzkalorimetrie (TGA/DSC)	154
7.5.4. Vertikalbrennprüfung nach UL 94 (DIN EN 60695-11-10)	154
7.5.5. Prüfung nach DIN 4102-B2	155
7.5.6. Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS)	155
7.5.7. Größenausschlusschromatographie (GPC)	155
7.5.8. Infrarot-Wärmebildkamera	155
8.....Anhang	1
Abbildungsverzeichnis	10
Schemaverzeichnis	14
Tabellenverzeichnis	15
Abkürzungsverzeichnis	18
Literaturverzeichnis	20

2. Einleitung

Seit dem Jahr 2018 gehen junge Leute unter dem Titel „Fridays for future“ auf die Straße und kämpfen mit einem Bildungsstreik für einen verbesserten Klimaschutz.^[2] Riesige Inseln aus Plastikmüll schwimmen in den Meeren.^[3] Wale verhungern, weil 40 kg Plastikmüll ihren Magen ausfüllen und keinen Platz für Nahrung lassen.^[4] Der Frust über die zunehmende Belastung der Umwelt wird immer größer und Kunststoffe sind ein Teil dieser Frustration.

Die immer mehr anwachsenden Müllberge stellen ein deutliches Problem dar. Doch was ist die Lösung? Ist der Verzicht auf den Werkstoff Kunststoff eine Lösung und ist diese überhaupt umsetzbar?

Es wird z.B. schon länger über den CO₂-Ausstoß von Kraftfahrzeugen diskutiert, doch wie viel mehr Energie würde für die Fortbewegung benötigt, wenn nicht z.B. über 15 % des Leergewichts eines Autos aus Kunststoffen bestehen würden.^[5]

Der Vorteil eines stabilen Werkstoffs bei geringem Gewicht ist nicht von der Hand zu weisen. Auch im Baugewerbe lässt sich der Werkstoff Kunststoff nur schwer, z.B. auf Grund seiner thermisch bzw. elektrisch isolierenden Eigenschaften, ersetzen. Ebenso auch in der Lebensmittelindustrie. Die Alternativen aus Glas und Papier sind in Bezug auf Energiebilanz^[6] und Haltbarkeit nur auf den ersten Blick eine Alternative.

Wie erwähnt, gibt es viele Gründe, um den Einsatz von Kunststoffen durchaus kritisch zu betrachten, jedoch muss man sich auch eingestehen, in welchen Bereichen er einen deutlichen Vorteil liefert. Daher sollte man, anstatt den Kunststoff nur an den Pranger zu stellen, verantwortungsvoll mit diesem Werkstoff umgehen. Aus diesem Grund muss sich z.B. bereits bei der Herstellung Gedanken über ein mögliches Recycling und eventuelle Konsequenzen gemacht werden. Aber bis dahin muss der Kunststoff durch die Zugabe von Additiven besonders lange haltbar und sicher gemacht werden.

Kunststoffe werden deshalb mit der Hilfe von Additiven wie Antioxidantien und UV-Stabilisatoren länger haltbar gemacht. Durch die Zugabe von Schlagzähmodifikatoren oder Haftvermittlern sollen möglichst stabile und gleichzeitig leichte Bauteile entstehen. Auch mögliche Schwächen des Werkstoffs werden durch Additive reduziert bzw. eingedämmt.^[7]

Dazu gehört auch der Einsatz von Flammenschutzmitteln. Bei Kunststoffen handelt es sich häufig um gut brennbare Substanzen, die ihren Einsatz in Bereichen finden, die auf die eine oder andere Weise mit erhöhten Temperaturen oder Funken zu tun haben können.

Unter dieser thermischen Belastung kann es dann zum Abbau des Materials und zur Bildung brennbarer Gasmischungen kommen. Dazu gehören unter anderem der Mobilitätssektor und die Elektroindustrie. Hier wird durch den Einsatz von Flammenschutzmitteln verhindert, dass, z.B. im Falle eines Kurzschlusses, der Kunststoff in Brand gerät und so Menschen gefährdet. Auch im Bausektor spielt Flammenschutz eine wichtige Rolle, da zum Beispiel eine brennende Hausisolierung im tragischsten Fall viele Leben kosten kann, wie im Jahr 2017 im Londoner Westen in der Nacht zum 14. Juli ein Hochhausbrand gezeigt hat, bei dem 72 Menschen zu Tode kamen.^[8]

Diese Beispiele zeigen, wie wichtig es ist, verantwortungsvoll und vorausschauend mit Kunststoffen umzugehen, damit weder mechanisches Versagen, Alterung, ihre Entsorgung und ihre gute Brennbarkeit zum Nachteil für den Verbraucher werden.

Mit dem letzten Punkt, der guten Brennbarkeit, bzw. des Flammschutzes von Kunststoffen beschäftigt sich diese Arbeit. Dabei soll die Leistungsfähigkeit und Struktureffekte von Oxyimiden als Flammenschutzmittel in Polyolefinen untersucht und variiert werden.

Bis zum Beginn dieses Jahrtausends galten halogenhaltige Flammschutzmittel auf Grund ihrer hohen Effizienz als gute Lösung für Polyolefine. Nachdem sich jedoch herausgestellt hat, dass halogenhaltige Flammschutzmittel die menschliche Gesundheit beeinträchtigen können, wurde ein Teil dieser Substanzen in der EU bereits verboten.^[9]

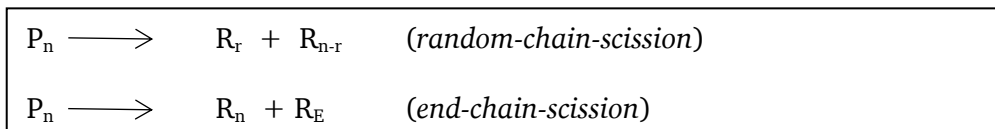
Aus diesem Grund wird nach alternativen Flammschutzmitteln gesucht. Ein möglicher Ersatz sind die bereits erwähnten Oxyimide. Es ist zu vermuten, dass diese in Form von Radikalgeneratoren wirken und das Polymer unter Wärmeeinfluss zersetzen, was zum Wegtropfen oder Wegfließen des Kunststoffes von der Wärmequelle führt.^[10] Auf diese Weise kann die Entstehung eines Brandes verhindert werden. Daher wird in dieser Arbeit das Abbauverhalten von Additiven und Compounds unter thermischem Einfluss, sowie das Zusammenspiel mit unterschiedlichen Synergisten und die Auswirkung der Oxyimide auf die Polymermatrix betrachtet und bewertet. Dazu werden unter anderem vertikale Brandprüfungen nach der Norm DIN 4102-1998 (UL 94)^[11] durchgeführt, um direkte Rückschlüsse vom eingesetzten flammhemmenden System auf die tatsächliche flammhemmende Wirkung zu ziehen.

3. Theorie

3.1. Abbaumechanismen von Polymeren

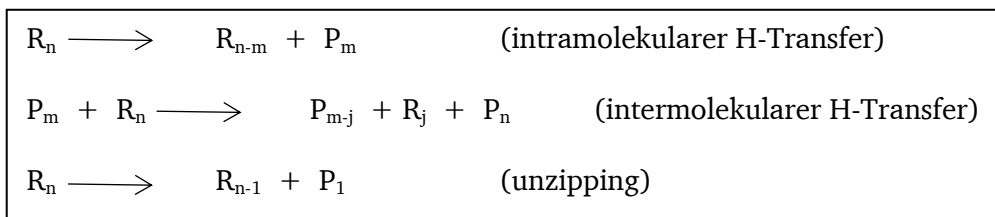
Bei der Entstehung und während eines Brandes kommt es durch thermische Belastung zur Zersetzung von Polymeren, welche über unterschiedliche Prozesse ablaufen können. Die so entstehenden Abbauprodukte haben hier einen erheblichen Einfluss auf das Brandverhalten eines Polymers.

Die Zersetzung von Polymeren durch Kettenabbau entspricht dabei einer mehrstufigen radikalischen Kettenreaktion mit den dafür bekannten Bausteinen. Dazu gehören die Initiierung, das Wachstum und die Abbruchreaktion. Dies gilt sowohl für den zufälligen Kettenabbau (*random chain scission*)^[12] als auch für den Endkettenabbau (*end-chain-scission*). Im Falle des *end-chain-scission* kommt es zur Abtrennung von Monomereinheiten am Ende der Polymerketten. Erfolgt die Abspaltungen von Polymerfragmenten jedoch nicht am Ende des Polymers, sondern an einer beliebigen Stelle entlang der Kette, spricht man von *random chain scission*.^[1] Diese Mechanismen führen zur Bildung freier Radikale. Die Initiierung des *random-chain-scission* und des *end-chain scission* können wie folgt dargestellt werden (Schema 1)^[1].



Schema 1: Schematische Darstellung *random-chain-scission* und *end-chain-scission*.^[1]

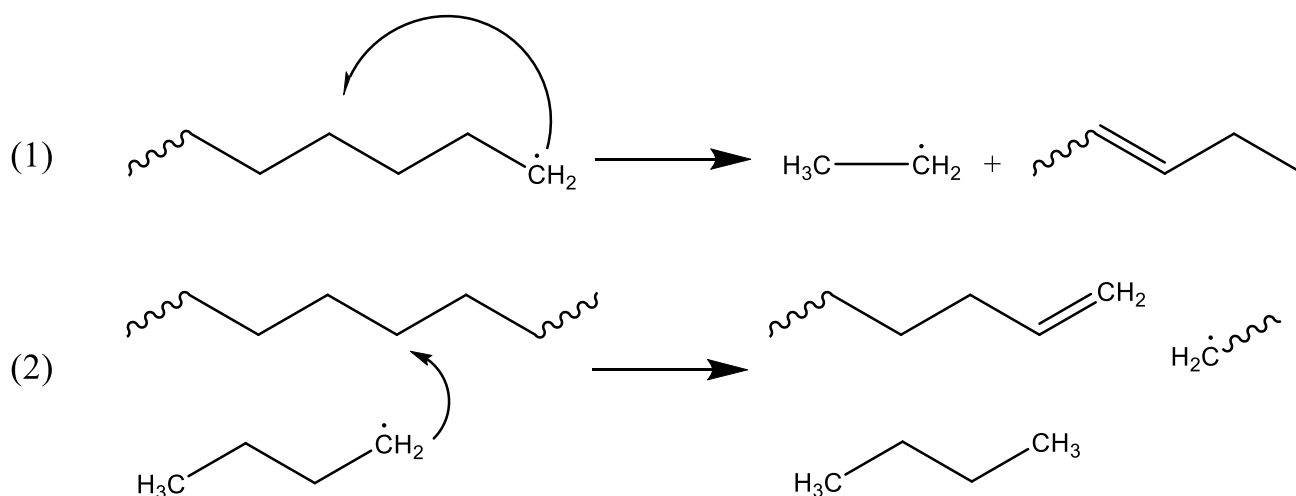
P_n sei dabei ein Polymer mit n Monomereinheiten und R die bei der Zersetzung entstandenen Radikale. In der klassischen radikalischen Kettenreaktion wird der nächste Schritt als Wachstum bezeichnet im Falle der radikalischen Zersetzung wird dieser jedoch oft mit Abbau benannt. Dieser Abbau kann durch drei Reaktionen beschrieben werden, welche in Schema 2 dargestellt sind.^[13]



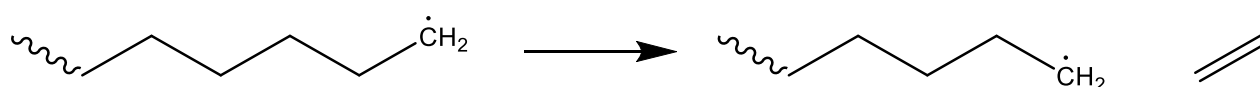
Schema 2: Schematische Darstellung des Polymerabbaus.

Beim intramolekularen Wasserstofftransfer kommt es innerhalb einer Polymerkette zum Transfer eines Wasserstoffatoms. Der Wert m für (P_m) liegt dabei zwischen eins und vier.^[1] Die Ursache für diesen Wert m liegt in der Entfernung, in der für gewöhnlich in einem Polymer das nächste verfügbare Wasserstoffatom zu finden ist. Diese Entfernung beträgt meist ein bis vier Monomereinheiten. Der Wert für m muss innerhalb eines Polymers jedoch nicht konstant sein, da die Position des nächsten verfügbaren Wasserstoffatoms variieren kann.^[1] Kommt es zu einer Übertragung eines Wasserstoffatoms zwischen zwei Polymerketten, handelt es sich um einen intermolekularen Wasserstofftransfer. Hier abstrahiert das Radikal R_n ein Wasserstoffatom des Polymers P_m , welches so zum Radikal wird, während das ehemalige Radikal zum Polymer P_n wird. Im Anschluss zerfällt dies in ein ungesättigtes Polymer (P_{m-j}) und in ein neues Radikal R_j . Dieser Vorgang kann als Gegenteil einer

Polymerisation gesehen werden, weswegen man auch von Depolymerisation spricht. Dieser Vorgang wird in Schema 3 und Schema 4 dargestellt.



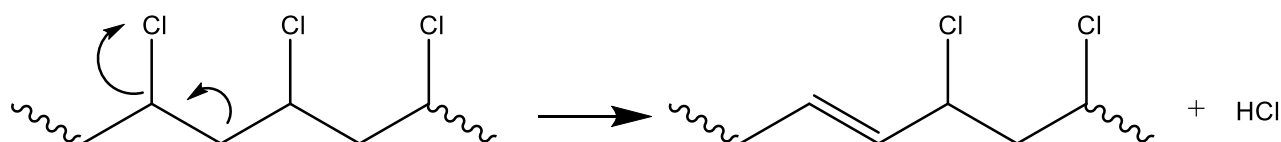
Schema 3: Schematische Darstellung des Polymerabbaus, (1) intramolekularer H-Transfer, (2) intermolekularer H-Transfer.^[14]



Schema 4: Schematische Darstellung des Polymerabbaus *end-chain-scission*.^[14]

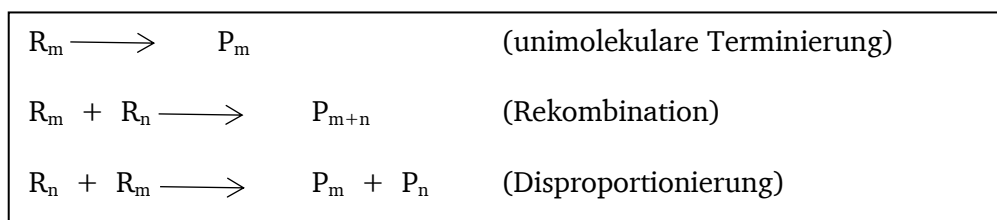
Beim *chain-stripping* lösen sich unter thermischer Belastung Seitengruppen vom Polymerrückgrat ab (siehe Schema 5).^[15] Auch eine Vernetzungsreaktion, das sogenannte *crosslinking*, ist möglich bei der neue Bindungen zwischen den Polymerketten entstehen.^[16]

Bei den abtrennbaren Seitengruppen des *chain-stripping* kann es sich um Wasserstoffatome, Methyl-Gruppen oder größere Gruppen handeln.^[1] Kommt es dabei zu einem Bruch einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, bilden sich terminale Radikale. Wenn ein Wasserstoffatom zu diesem Radikal gelangen möchte, müssen die nebenstehenden Positionen Y oder Z passiert werden. Handelt es sich bei Y oder Z um Wasserstoffatome, stellt dies auf Grund ihrer geringen Größe kein Problem dar. Handelt es sich dabei jedoch um größere Substituenten, ist dieser Vorgang sterisch gehindert. Daher neigen Polymere mit großen Seitengruppen, wie z.B. PMMA^[17] oder Polymethacrylonitril, eher zu einer Monomerabspaltung.^{[1][18]} Bei Polymeren mit kleinen Substituenten, wie im Fall von Polyvinylchlorid, kommt es nur selten zu einer Abspaltung von Monomeren (siehe Schema 5).^[19] Hier dominieren die anderen genannten Mechanismen.



Schema 5: Schema des Polymerabbaus *chain-stripping*.

Während Kettenverzweigungsreaktionen im Polymerabbau nur eine kleine Rolle spielen, gibt es jedoch wie in jeder Kettenreaktion Abbruchreaktionen. Hier sind unterschiedliche Mechanismen denkbar (siehe Schema 6).^[20]



Schema 6: Mögliche Abbruchreaktionen.

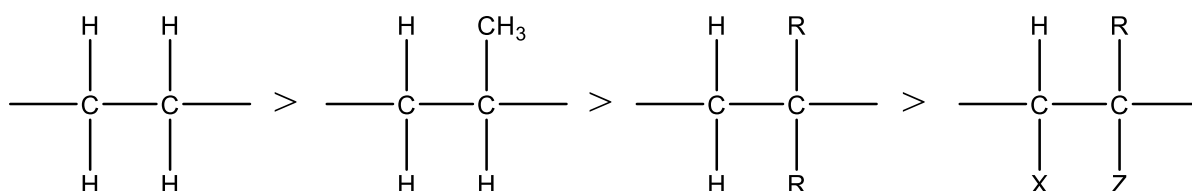
Welcher Abbaumechanismus auf ein Polymer zutrifft, wird dabei immer durch dessen chemische Struktur beeinflusst.^[1] Das Abbauverhalten eines Polymers wird jedoch auch durch Zusätze oder Verunreinigungen beeinflusst. Diese Verunreinigungen können zum Beispiel auch schon vor der Polymerisation im Monomer vorgelegen haben. Aber auch Synthese- oder Verarbeitungsrückstände wie Katalysatoren oder Abbauprodukte sind in der Lage den Prozess zu beeinflussen.

Grundsätzlich können Polymere in drei Klassen eingeteilt werden, welche unterschiedlich auf thermische Einflüsse reagieren. Bei den Klassen handelt es sich um Thermoplasten, Elastomere und Duroplasten.^[21] Erhitzt man einen Thermoplast, geht das Material von einem festen in einen flüssigen Zustand über. Findet dieser Übergang deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur statt, kommt es zum Tropfen oder Fließen des Materials. Dieses Verhalten kann sowohl zur Verbesserung als auch zur Verschlechterung der Brandeigenschaften eines Materials beitragen.^{[22][23]} Fließende Materialien können sich zum Beispiel von der Wärmequelle entfernen. Je nach Gegebenheit setzt dieser Schmelzvorgang auch die Temperatur herab, und verhindert damit entweder die Entzündung oder entzieht der Flamme Energie.^{[24][25]} Viele Standard-Brandtests, in denen ein Wegfließen des Materials möglich ist, sind oft ungeeignet, die Brandgefahr der fließenden und tropfenden Materialien zu bewerten.^[26]

Elastomere und Duroplaste hingegen schmelzen auf Grund ihrer Vernetzungspunkte nicht, sondern beginnen sich unter thermischer Belastung zu zersetzen. Bei Duroplasten kommt es bei der Zersetzung unter thermischer Belastung zur Bildung einer Kohleschicht, welche isolierende Eigenschaften hat und sowohl Wärmefluss als auch das Freiwerden von brennbaren Abbauprodukten vermindert.^{[27][28]} Eigenschaften, wie Porosität und Dicke dieser Kohleschicht, haben dabei einen erheblichen Einfluss auf den weiteren Fortgang der thermischen Zersetzung des Polymers.

Für Polyolefine wie PE oder PP, die den Thermoplasten zuzuordnen sind, und deren Copolymere, ist die zufällige Kettenspaltung (*random-chain-scission*) die dominierende Form des thermischen Abbaus.^{[12][29]} Diese Art des Abbaus wird nur geringfügig von physikalischen Strukturen des Polymers, wie zum Beispiel der Kristallinität beeinflusst. Die Kristallinität hat zwar Auswirkungen auf die Langzeitstabilität und die Verarbeitbarkeit, die Entflammbarkeit kann sie jedoch nicht beeinflussen. Verunreinigungen können diesen Prozess jedoch sehr wohl beeinflussen. Im Falle von Polypropylen bricht beim *random-chain-scission* die C-C-Bindung, die benachbart zu einem tertiär gebundenen Wasserstoff liegen.^[30] So kommt es unter thermischer Belastung zur Freisetzung von gut brennbaren Kohlenwasserstoffen wie Alkanen, Alkenen und Dienen. PP zeigt keine Tendenz zu^[31] Vernetzungsreaktionen und somit auch nicht zur Bildung einer schützenden Verkohlungsschicht.^{[32][33]} Aus diesen Gründen stellt es eine große Herausforderung dar, PP ausreichenden Flammenschutz zuzusetzen ohne dabei die positiven Materialeigenschaften negativ zu beeinflussen.^[34]

Die Polyolefine mit der größten wirtschaftlichen Bedeutung, auf Grund ihres Produktionsvolumens, sind low-density Polyethylen (LDPE), linear low-density Polyethylen (LLDPE), high-density Polyethylen (HDPE) und Polypropylen (PP).^[35] Unter thermischer Belastung wird für diese Polymere nur eine geringfügige Monomerbildung beobachtet. Häufiger wird eine große Anzahl kleiner Moleküle gebildet. Dabei handelt es sich größtenteils um Kohlenwasserstoffe.^[36] Die thermische Stabilität von Polyolefinen ist stark von dem Verzweigungsgrad dieser Polymere abhängig. Lineares Polyethylen ist dabei am stabilsten. Je mehr Verzweigungen das Polyolefin aufweist, umso weniger stabil ist es.^[37] Die Reihenfolge der Stabilität wird schematisch dargestellt (siehe Schema 7).^[1]



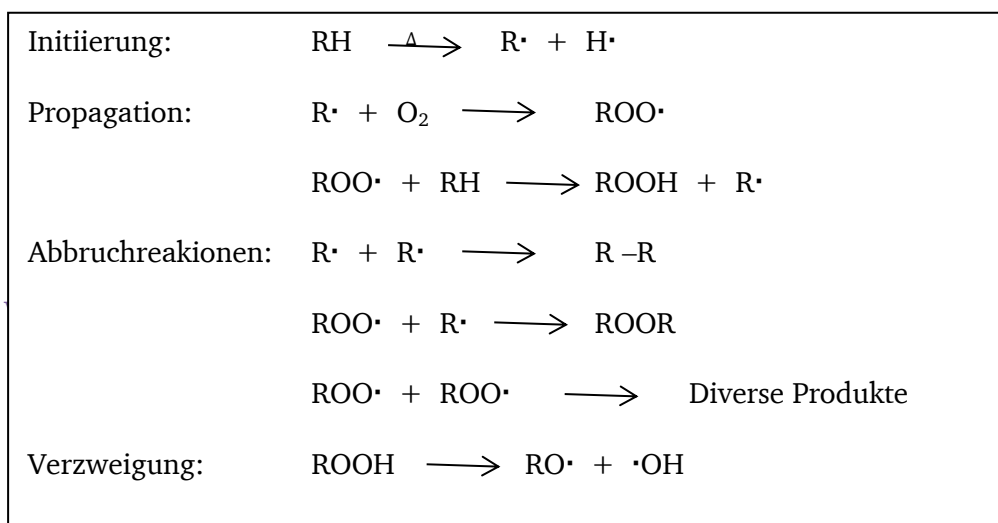
Schema 7: Stabilität der Polyolefine abnehmend mit dem Grad der Verzweigung.^[1]

Hier steht R für Kohlenwasserstoffe, welche jeweils länger sind als eine Methylgruppe.

Polyethylen beginnt sich, unter inerten Bedingungen, bei 475 °K zu vernetzen und ab einer Temperatur von 565 °K, unter Reduktion der Kettenlänge, zu zersetzen. Ein Gewichtsverlust ist jedoch erst ab 645 °K sichtbar. Ab einer Oberflächentemperatur von 640 °K ist eine Entzündung des Polyethylens zu beobachten.^[1] Bei den Zersetzungsprodukten handelt es sich um eine Vielzahl von Alkanen und Alkenen. Durch Verzweigungen im PE kommt es vermehrt zu intramolekularem Wasserstofftransfer, was der Grund für die geringe thermische Stabilität von PE ist. Die Molekulargewichtsabnahme ohne Abnahme des Gewichts ist hauptsächlich auf die Spaltung schwacher Bindungen zurückzuführen. Diese schwachen Bindungen werden zum Beispiel durch Sauerstoff, der als Verunreinigung in die Hauptkette eingebaut ist, verursacht.^[38] Bei höheren Temperaturen kommt es bei einer Initiierungsreaktion zur Spaltung von tertiären Kohlenstoffbindungen oder zur Spaltung gewöhnlicher Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Beta-Position zu tertiären Kohlenstoffen. Die Hauptzersetzungsprodukte sind Propan, Propen, Ethan, Ethen, Buten und 1-Hexen. Propen entsteht durch intramolekularen H-Transfer zum zweiten Kohlenstoff und durch die Spaltung der beta-Bindung zu einer terminalen =CH₂ Gruppe.^[39]

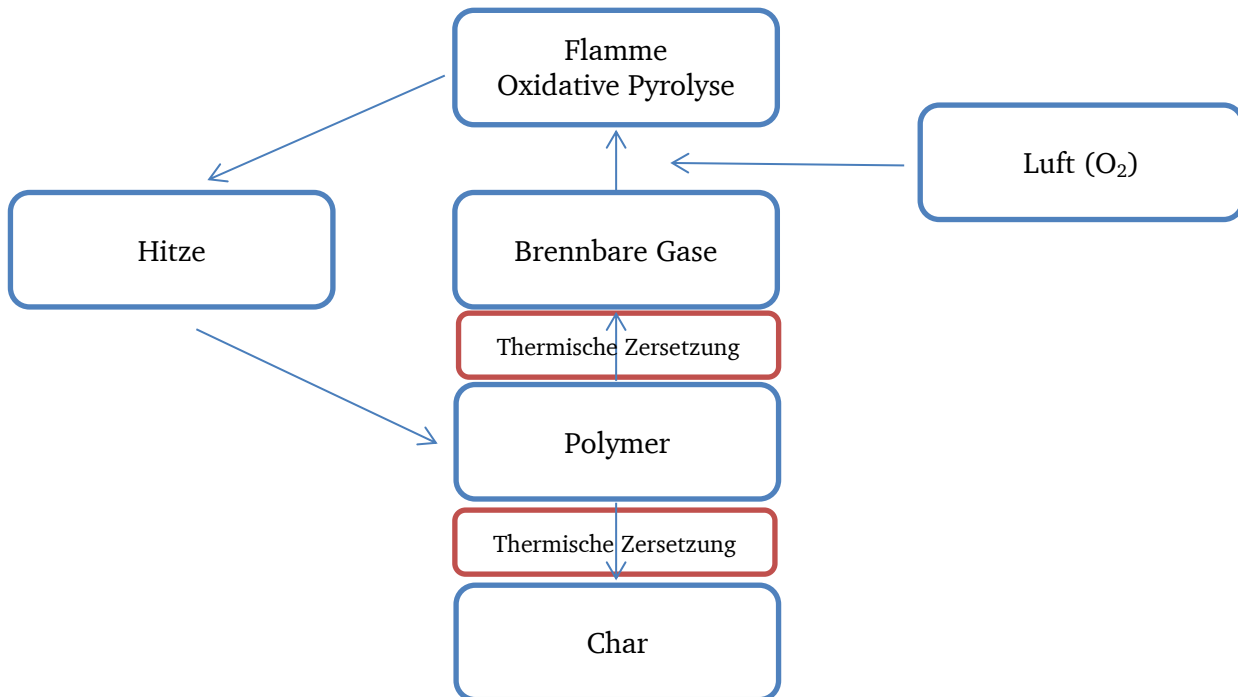
In Polypropylen ist jedes zweite Kohlenstoffatom in der Kette ein tertiäres Kohlenstoffatom und somit anfällig für Angriffe. Daher ist Polypropylen im Vergleich zu Polyethylen weniger stabil. Wie auch bei Polyethylen spielen die Kettenspaltungs- und Kettenübertragungsreaktionen bei der Zersetzung eine große Rolle.^[36] Die entstehenden Zersetzungsprodukte legen nahe, dass dabei Radikale an einem sekundären Kohlenstoffatom eine größere Rolle spielen, als Radikale an einem primären Kohlenstoffatom. Bei der Zersetzung entstehen die leicht entzündlichen Substanzen Pentan zu 24 Prozent, 2-Methyl-2-Penten zu 15 Prozent und zu 19 Prozent 2,4-Dimethyl-1-Hepten.^[1] Diese Produkte werden bevorzugt über den intramolekularen Wasserstofftransfer aus sekundären Radikalen gebildet. Ab 500 °K - 520 °K kann eine Abnahme des Molekulargewichts festgestellt werden, ab 575 °K nimmt das Gewicht des Materials ab und ab 610 °K kommt es zur Entzündung des Materials.^[1] Die Anwesenheit von Sauerstoff beeinflusst, wie auch bei Polyethylen, die Geschwindigkeit der Zersetzung drastisch. Die Zersetzungstemperatur wird so um 200 °K herabgesetzt. Bei den Produkten durch die oxidative Zersetzung handelt es sich hauptsächlich um Ketone.^[40] Unterhalb der Schmelztemperatur ist Polypropylen wesentlich stabiler gegenüber oxidativer Pyrolyse. Die Ursache liegt hier in der Inhibierung der Sauerstoffdiffusion in das Material, was z.B. durch dessen Kristallinität verursacht wird.^[41,1]

Ursache für die Beschleunigung des Polymerabbaus in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft ist die beschleunigte Reaktion zwischen sauerstoff- und kohlenstoffzentrierten Radikalen ($\text{RO}\cdot$), welche von den anfänglichen Abbauprodukten freigesetzt werden. Durch Wechselwirkungen mit Sauerstoff kommt es zu einer erhöhten Konzentration an Polymerradikalen ($\text{R}\cdot$), was zur vermehrten Spaltung und vernetzten Produkten führt. Auch Fragmentierungsreaktionen sind möglich.^[14] Unter Sauerstoffeinfluss können Produkte entstehen, die unter inerten Bedingungen nicht entstehen.^[14] Die sauerstoffzentrierten Radikale sind in der Lage sowohl mit dem Polymer als auch mit den Abbauprodukten Fragmentierungs- und Kombinationsreaktionen einzugehen. So kann es schon bei der Verarbeitung zur Beeinflussung der Materialeigenschaften kommen, was die Leistungen in der Endanwendung beeinträchtigt.^[42] Durch photooxidative Reaktionen wird so eine Verschlechterung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Materials hervorgerufen. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, werden Antioxidantien bei der Verarbeitung zugegeben. Diese stören die Radikalreaktionen und verhindern so den Polymerabbau.^[43] Die thermische und photooxidative Abbaureaktion wird durch den Bolland und Gee Mechanismus beschrieben (siehe Schema 8)^[14].



Schema 8: Bolland und Gee Mechanismus für die Oxidation eines Polymers (RH).

3.2. Der Polymerbrand



Schema 9: Grafische Darstellung des Brandzyklus von Polymeren.

Der Brand eines Polymers ist ein Zusammenspiel unterschiedlicher Prozesse, die letztendlich in einem Zyklus zusammengefasst werden können.^[14] Für die Entzündung eines Polymers, muss thermische Energie auf das Material einwirken. Durch Einwirken dieser Hitze auf das Polymer kommt es zu thermischen Zersetzungsprozessen, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Dabei entstehen brennbare und flüchtige Stoffe.^[44] Diese entweichen und vermischen sich mit Luftsauerstoff, was zur Bildung eines gut brennbaren Gasgemisches führt. Schwere Spezies, die bei der thermischen Zersetzung entstehen, verbleiben auf der Oberfläche und sind der Wärme weiterhin ausgesetzt. Auf diese Weise bildet sich eine Char-Schicht aus.^[45] Steigt nun die Umgebungstemperatur über die Zündtemperatur oder es gibt einen Funken, entzündet sich das Gasgemisch. In der Flamme kommt es nun zur thermischen Oxidation, wodurch erneut Hitze entsteht. Zusätzlich bilden sich Rauch und gasförmige Produkte, die zum Teil toxisch sind.^[46] Ein Teil der Wärme, die entsteht, wird wieder zum Polymer zurückgeführt, was dort zu einem weiteren thermischen Abbau des Polymers verursacht. Ist die frei werdende Wärme ausreichend groß, beginnt ein Verbrennungskreislauf (siehe Schema 9).^{[47][48]}

Um einen flammschützenden Effekt zu erzielen, muss man versuchen, diesen Kreislauf des Polymerbrandes zu unterbrechen oder zu verlangsamen. Die jeweilige Strategie ist dabei vom entsprechenden Polymer abhängig.

3.2.1. Brandschutzmechanismen für Polymere

Der Flammenschutz von Polymeren kann durch unterschiedliche Mechanismen beschrieben werden. Man unterscheidet hier zwischen Mechanismen in der Gasphase und der Festphase. Gasphasenaktive Flammenschutzmittel können über einen chemischen oder einen physikalischen Effekt wirken. Werden im Brandfall Radikale, wie zum Beispiel Chlor- oder Bromradikale, gebildet, können sie in der

Gasphase mit den, bei der Verbrennung entstehenden Wasserstoff- oder OH-Radikalen reagieren. Diese sind in der Flamme für die exotherme Kettenreaktion verantwortlich,^[49] welche somit abgefangen wird. Durch die Unterbrechung der exothermen Kettenreaktion, kommt es zur Verlangsamung oder zum Verlöschen des Brandes.^[50] Bei diesem Mechanismus handelt es sich um eine chemische Wirkweise.

Werden unter Einwirkung von Wärme inerte Gase, wie zum Beispiel Wasser oder Kohlendioxid, freigesetzt, kommt es zu einer Verdünnung der brennbaren Gase. Teilweise dissoziieren die nicht brennbaren Gase endotherm und verringern so die Temperatur. Durch den Einsatz solcher Flammschutzmittel wird zum einen die Konzentration an brennbarem Material in der kondensierten Phase reduziert und zum anderen wird die Konzentration an brennbaren Gasen in der Gasphase verdünnt und reduziert. Dies verhindert, dass die untere Entzündungsgrenze des Gasgemisches überschritten wird. So kommt es über die physikalische Wirkweise zur Verlangsamung der Verbrennung, was zum Verlöschen der Flamme führen kann.

Bei festphasenaktiven Flammschutzmitteln kommt es zum Ausbilden einer Schutzschicht, welche als Barriere zwischen Wärme, Luft und Pyrolyseprodukten dient. Dies schränkt die weitere Zersetzung des Polymers ein oder verhindert diese vollends. Festphasenaktive Flammschutzmittel beeinflussen durch chemische Reaktion oder durch physikalische Retention das Ausbilden einer Schutzschicht.^[51] Sie können ebenfalls einen katalysierenden oder einen oxidativ dehydrierenden Einfluss haben. Schutzschichten treten in Form von Charring, Intumeszenz oder Coatings auf. Beim Charring kommt es zur Bildung einer Kohlenstoffschutzschicht, z.B. verursacht durch das Abtrennen von Seitenketten, wodurch Doppelbindungen im Polymer entstehen. Diese dienen als Precursor zur Bildung der Char-Schicht.^[52]

Intumeszenz beschreibt eine geschäumte Kohlenstoffschicht. Hierbei wird das Polymer abgebaut, woraus dann eine Schutzschicht entsteht.^[53] Schutzschichten in Form von Coatings befinden sich zwischen der Gas- und der Festphase. Diese Schicht kann sowohl fest- als auch gasförmig sein, kühlt die Festphase und schränkt den Transport von Wärme, Sauerstoff und Gasen ein.^[54] Dieser Mechanismus ist im Gegensatz zum Mechanismus der Char-Bildung und dem der Intumeszenz, was beides chemische Prozesse sind, ein physikalischer Prozess.

Eine weitere Festphasenreaktion, auf die unter 3.3 weiter eingegangen wird, ist der gezielte Abbau des Polymers mittels eines Radikalgenerators. Durch diesen wird das Polymer im Brandfall schneller abgebaut, was dem Polymer ermöglicht schneller abzutropfen.^[55] Auf diese Weise wird der Flamme das Brandmaterial entzogen.

Dieser Effekt kann aber auch im Falle von Überdosierung dazu führen, dass das Feuer sich schneller ausbreitet. Bei den heute eingesetzten Flammschutzmitteln handelt es sich um mineralische Füllstoffe,^[56] bromierte^[57,58] bzw. phosphorhaltige^[58] Flammschutzmittel oder den bereits erwähnten Radikalgenerator^[59]. Oft werden Kombinationen von unterschiedlichen Flammschutzmitteln eingesetzt, die eine synergistische Wirkung aufweisen. Es kommt so auch zu Kombinationen der unterschiedlichen Mechanismen. Bei der Auswahl des Flammschutzmittels ist dabei immer darauf zu achten, dass dieses zur Polymermatrix und zur entsprechenden Anwendung passt. Auch dürfen keine Antagonismen zu anderen eingesetzten Additiven auftreten.

3.2.2. Halogenhaltige Flammschutzmittel

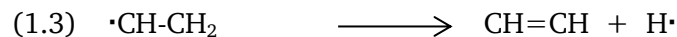
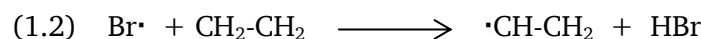
Hierbei handelt es sich um eine vielseitige Klasse der Flammschutzmittel, deren Effektivität davon bestimmt wird, wie leicht das Halogen vom Molekül abgespalten wird.^[34] Um eine gute flammschützende Eigenschaft zu zeigen, muss das Halogenradikal oder Halogenid im thermischen Bereich der Zersetzung des Polymers gebildet werden. Die Gruppe, an die das Halogen gebunden ist, spielt dahingehend eine wichtige Rolle, dass die Menge der beim Brand freigesetzten Halogene von

deren Bindungsenergie abhängig ist. Aliphatische und cycloaliphatische Halogenverbindungen haben eine geringe C-Hal-Bindungsenergie und sind somit effektiver als aromatische Halogenverbindungen, da diese das Halogen weniger leicht freisetzen können.^[60] Zum Beispiel zersetzen sich aliphatische, bromhaltige Flammschutzmittel bereits unterhalb der Zersetzungstemperatur von PP, was sie sehr effizient macht.

Das Halogen selbst beeinflusst ebenfalls die Effektivität.^[61] Fluoride sind meistens thermisch zu stabil um Fluorradikale oder Hydrogenfluoride unterhalb der Zersetzungstemperatur der Polymermatrix abzuspalten. Im Gegensatz dazu sind iodidhaltige, organische Substanzen thermisch zu instabil, um sie in Kunststoffe einzuarbeiten.^[62] Dazu kommt, dass Fluoride und Iodide teurer sind als Chloride und Bromide.

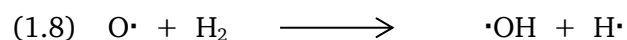
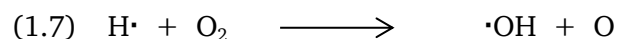
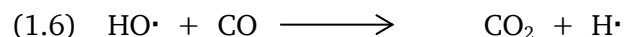
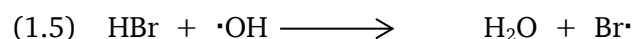
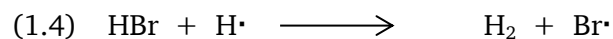
Es gibt eine große Anzahl bromhaltiger Flammschutzmittel.^[63] Neben ihrer flammhemmenden Wirkung haben sie einen positiven Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften eines Compounds, wie zum Beispiel auf eine gute Schlag- und Zugfestigkeit sowie eine gute Wärmeformbeständigkeit. Der Bromierungsgrad dieser Moleküle zeigt einen direkten Zusammenhang zu deren thermischer Stabilität.^[64,65] Auch oligomere und polymere bromierte, aromatische Flammschutzmittel sind auf dem Markt vertreten, diese weisen neben ihrer guten thermischen Stabilität auch gute physikalische Eigenschaften auf.

Halogenhaltige Flammschutzmittel zeigen ihre Wirksamkeit in der Gasphase^[66,53], mit Hilfe eines chemischen Prozesses. Hierbei kommt es unter thermischer Belastung im Polymer zur Abspaltung von H-Radikalen, während das Flammschutzmittel ein Halogenradikal abstrahiert (siehe Gleichung 1.1). Dieses reagiert mit dem Polymer unter der Bildung von Halogenwasserstoff (siehe Gleichung 1.2).



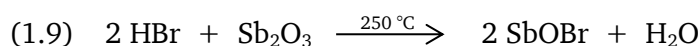
Schema 10: Bildung von Radikalen in der kondensierten Phase.

Steht kein Synergist zur Reaktion in der kondensierten Phase bereit, verflüchtigt sich der Halogenwasserstoff und tritt in die Flamme ein. Dieser Halogenwasserstoff ist in der Lage schnell mit Wasserstoff- und Hydroxylradikalen zu reagieren, wodurch das Halogen wieder regeneriert wird (siehe Gleichung 1.4; 1.5). Das Halogenradikal ist so in der Lage, die exotherme Kettenreaktion in der Flamme zu unterbrechen (siehe Gleichungen 1.6–1.8) und die energiereichen Radikale zu neutralisieren.^[65]

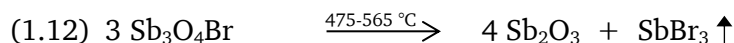
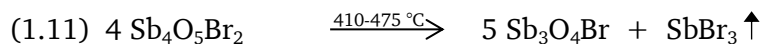
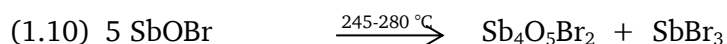


Schema 11: Radikalische Reaktionen in der Gasphase.

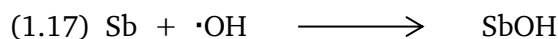
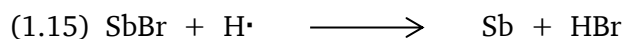
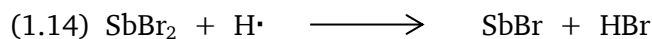
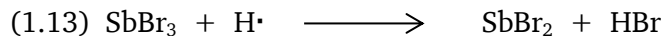
Somit sinkt mit steigender Konzentration an Halogeninhibitoren die Flammentemperatur. Um die Menge an benötigten Flammenschutzmitteln zu reduzieren, können synergistisch wirkende Substanzen zugesetzt werden. Mögliche Synergisten sind Verbindungen, die Antimon^[67], Zink, Zinn, Phosphor oder Stickstoff enthalten. Besonders häufig wird Antimontrioxid (ATO) als Synergist verwendet. Seine Vorzüge liegen darin, dass es sowohl in der kondensierten als auch in der Gasphase Einfluss auf den Mechanismus nimmt. In der kondensierten Phase katalysiert Sb₂O₃ die Dehalogenierung der Flammenschutzmittel, die so schon bei niedrigeren Temperaturen in die Gasphase übergehen können (siehe Gleichung 1.9). So bildet sich unter Hitze SbBr₃, das mit einer Siedetemperatur von 288 °C schnell in die Gasphase übergeht (siehe Gleichungen 1.10-1.12). In der Gasphase kann SbBr₃ schrittweise zu metallischem Antimon reduziert (siehe Gleichungen 1.13-1.15) und anschließend durch Sauerstoff oder Hydroxyradikalen oxidiert werden (siehe Gleichungen 1.16; 1.17).^[68]



Schema 12: Synergismus zwischen Antimontrioxid und dem Halogen.

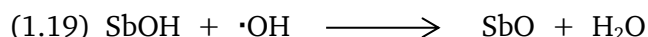


Schema 13: Bildung von Antimontribromid in der kondensierten Phase.^[65]



Schema 14: Reduktion des Antimontribromid und anschließende Oxidation des dabei entstandenen metallischen Antimon in der Gasphase der Verbrennung.^[65]

Diese Antimonoxide und -hydroxide können dann ebenfalls mit den reaktiven Radikalen in der Gasphase reagieren und so die exotherme Kettenreaktion in dieser unterbrechen (siehe Gleichungen 1.18; 1.19).



Schema 15: Reaktionen des Antimonoxid und Antimonhydroxid in der Gasphase der Verbrennung.

Wie bereits zuvor erwähnt, ist eine große Zahl an bromhaltigen Flammenschutzmitteln bekannt. In Abbildung 1 werden sechs Moleküle exemplarisch dargestellt.

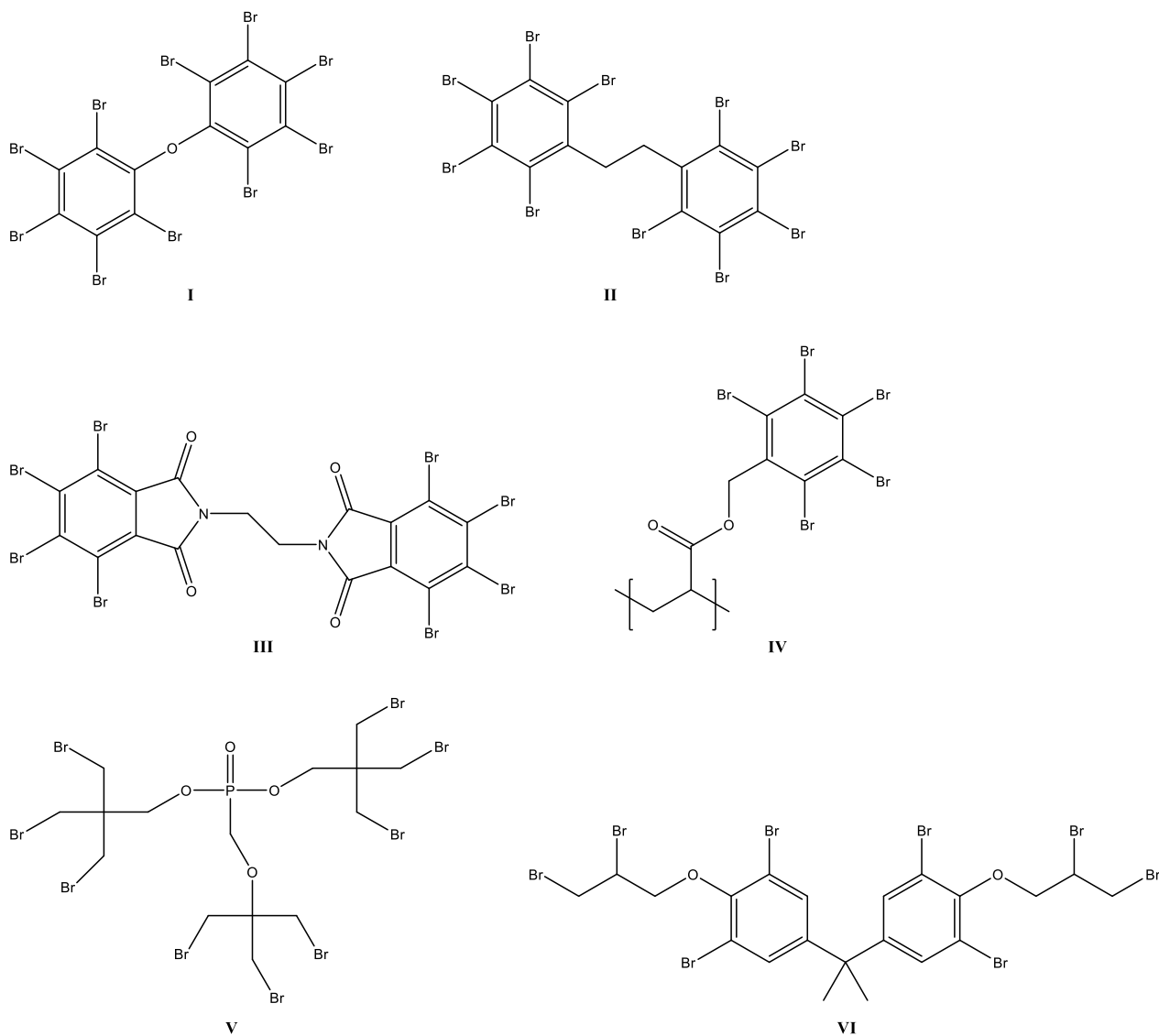


Abbildung 1: Bromhaltige Flammschutzmittel. (I) Decabromdiphenylether, (II) Decabromdiphenylethan, (III) Ethylen(bistetra-bromphthalimid), (IV) Poly(penta-brombenzyl)acrylat, (V) Tris(tribromneopentyl)phosphat, (VI) Tetrabrombisphenol A bis (2,3-dibrompropyl ether).

Mit einem Anteil von 30-40 % an bromhaltigem Flammschutzmittel, ohne einen weiteren Synergisten, kann man in Polypropylen eine V-2 Klassifizierung (siehe 3.4.2) erreichen.^[34] Für eine UL-94 V-0 Klassifizierung eines Polypropylen-Compounds wird eine Beladung von 20 Gewichtsprozent an Decabromdiphenylether (I) und 7 Gewichtsprozent ATO benötigt.^[69] In HDPE werden 8 % Decabromdiphenylether (I) und 3 % ATO benötigt, um eine UL-94 V-2 Klassifizierung zu erreichen.^[70] Für LDPE und LLDPE variieren diese Werte nur leicht. Da Decabromdiphenylether (I) jedoch seit 2008 in der Europäischen Union nicht mehr eingesetzt werden darf, muss man auf andere Flammschutzmittel zurückgreifen.^[9] Mögliche Alternativen sind in Abbildung 1 dargestellt. Es ist z.B. möglich, mit 19–20 % bromierter Flammschutzmittel und ATO, in einem Verhältnis 1:3, relativ zum bromierten Flammschutzmittel, eine V-0 Klassifizierung in HDPE zu erlangen.^[71] Bezogen auf die Beispiele in Abbildung 1 benötigt man 19 % an Decabromdiphenylethan (II), 21 % an Poly(penta-brombenzyl)acrylat (IV) oder 22,3 % Ethylen(bistetra-bromphthalimid) (III) um den vertikalen Brandtest zu bestehen.^[71] Für PP-Anwendungen, bei denen eine V-2 Klassifizierung ausreichend ist, kann Tris(tribromneopentyl)phosphat (V) verwendet werden. Hier benötigt man 17 %

Tris(tribromneopentyl)phosphat (V), 6 % ATO und 2 % 2,3-dimethyl-2,3-diphenylbutan.^[72] Für PP-Copolymere wird unter Verwendung von 14,5 % Tetrabrombisphenol A bis (2,3-dibrompropyl ether) (VI) und 6 % ATO eine UL-94 V-0 Klassifizierung erreicht.^[72] Um die Gesamtkosten eines Compounds zu reduzieren besteht die Möglichkeit, einen Teil des Polymers durch z.B. Aluminumhydroxid (ATH) zu ersetzen.

Die Verwendung von halogenhaltigen Flammschutzmitteln hat einige Vorteile. So handelt es sich um kostengünstige Produkte, die einen ausreichenden Flammschutz für eine Vielzahl von Einsatzgebieten liefern. Zusätzlich zeigen sie eine hohe Effizienz.^[73] Dies hat neben dem Einfluss auf die Gesamtkosten durch eine niedrige Beladung auch einen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Endproduktes. Doch es gibt auch Argumente gegen die Nutzung halogenhaltiger Flammschutzmittel. So besitzen sie nur eine geringe UV-Beständigkeit und es kann zu negativen Wechselwirkungen zwischen bestimmten UV- und Wärmestabilisatoren kommen.^[74] Zusätzlich kommt es im Brandfall zur Bildung ätzender Halogenwasserstoffe, sowie hochtoxischer, halogenierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane.^[75] Zusätzlich haben sie Einfluss auf die Umwelt, da sie nur schwer abbaubar sind und sich in Lebewesen anreichern können, sie sind also bioakkumulativ.^[76] Bromierte Flammschutzmittel ließen sich bereits sowohl in Sedimenten und Stäuben als auch in zahlreichen Tierarten nachweisen. Auch in Muttermilch und im Blut des Menschen wurden solche halogenhaltigen Flammschutzmittel entdeckt. Dazu gehörten unter anderem deca-BDE (I), TBPPA (tetrabromobisphenol A) und HBCD (1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane).^[77] Deca-BDE (I) darf bereits seit dem 01.07.2008 nicht mehr in neu in den Verkehr gebrachten Elektro- und Elektronikgeräten enthalten sein. Penta- und Octabromdiphenylether darf schon bereits seit 2004 in der EU nicht mehr in den Verkehr gebracht werden.^[78] Auch das, für halogenhaltige Flammschutzmittel als Synergist eingesetzte ATO ist auf Grund seiner Gesundheitsgefahren nicht unbedenklich.^[79] Aus diesen Gründen wird stetig nach weniger bedenklichen Alternativen als Ersatz für halogenhaltige Flammschutzmittel geforscht.

3.2.3. Phosphorhaltige Flammschutzmittel

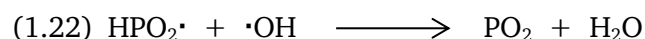
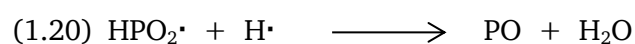
Phosphorbasierte Flammschutzmittel sind die zweit meist verbreitete Klasse der Flammschutzmittel. Dazu gehört elementarer roter Phosphor, anorganische Phosphate, organische, phosphorbasierte Verbindungen und Chlorphosphate.^[64] Da Phosphor in vielen Oxidationsstufen vorkommt, ist die Zahl der möglichen Verbindungen groß. Dazu gehören Phosphazen, Phosphinoxid, Phosphoniumverbindungen, Phosphonate, roter Phosphor, Phosphit und Phosphat.^{[34][80]} Sie zeigen eine besonders hohe Effektivität, solange Sauerstoff oder Stickstoff in der Haupt- oder Seitenkette des Polymers vorhanden ist.^[81] Der Grund hierfür liegt in der Reaktion, die das Flammschutzmittel in der kondensierten Phase durchläuft und so Einfluss auf die Char-Bildung nimmt. Sind im Polymer Hydroxylgruppen enthalten, kommt es beim Einsatz von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln durch die Bildung von Säuren und durch die Zersetzung von Ammoniumphosphatsalzen oder Polyphosphaten zu einer Umesterung oder Veresterung.^[82]

Unter weiterem Aufheizen zersetzt sich dann das phosphorylierte Polymer unter der Ausbildung einer Char-Schicht. Einige stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Harnstoff, Dicyandiamid und Melamin^[83] beschleunigen die Phosphorylierung des Polymers durch die Bildung von Phosphor-Stickstoff-Intermediaten.^[84] Dieser Phosphor-Stickstoff-Synergismus ist jedoch stark von der Struktur des Flammschutzmittels und der Polymere abhängig. Es ist demnach kein genereller Synergismus.

Da Polyolefine keine funktionellen Gruppen enthalten, eignen sich nicht alle phosphorbasierten Flammschutzmittel für diese Polymerklasse. In solch einem Fall werden Charring-Co-Additive eingesetzt. Hierbei kann es sich um Polyole wie Pentaerythritol^[85] oder auch Melamin handeln.^[86] Dies sind intumeszierende Systeme, bei denen sich eine viskose, geblähte Char-Schicht bildet.^[87] Das am häufigsten verwendete intumeszente System basiert auf Ammoniumpolyphosphat (APP). Um in einer PE Matrix eine V-0 Klassifizierung zu erreichen, werden hier mindestens 30 % Flammschutzmittel benötigt, wie zum Beispiel mit einer Zugabe von 22 % APP und 8 % Triazin.^[88] Unter thermischer Belastung kommt es dann zur Desaminierung des APP. So wird Polyphosphorsäure und Ammoniak

freigesetzt. Auf diese Weise bildet sich ein flüssiges Medium, worin eine Phosphorylierung von Polyolhydroxylgruppen und eine Vernetzung erfolgen. Der rheologische Zustand des flüssigen Mediums ermöglicht im Beisein eines Treibmittels wie Melamin oder eines Melaminsalzes (Melamincaynurat, Melaminpolyphosphat, Melaminpyrophosphat) eine Char-Ausdehnung. Der Grad dieser Ausdehnung, wird dabei über ein Gleichgewicht zwischen der Geschwindigkeit der Gasentwicklung, der Viskosität, der verflüssigten Pyrolyseprodukte und der Umwandlung letzterer in eine feste Char bestimmt.^[34] Durch die Zugabe von Schwermetallsalzen kann die Klassifizierung von V-2 auf V-0 verbessert werden. So erreicht man mit 18 % APP und 7 % Pentaerythritol (PER) und 1,5 % Zinkborat eine UL-94 V-0 Klassifizierung.^[89]

Gehen phosphorhaltige Flammenschutzmittel in die Gasphase über, können sie dort als potenter Radikalfänger für Wasserstoff- und Hydroxylradikale agieren (siehe Gleichungen 1.20-1.24).^[90] Die am häufigsten vorkommenden Phosphorradikale sind HPO_2^\bullet , PO^\bullet , PO_2^\bullet und HPO^\bullet . Ihre Bedeutung für die Reaktionen in der Gasphase nimmt in der genannten Reihenfolge ab.^[64]



Schema 16: Mögliche Reaktionen von phosphorhaltigen Radikalen in der Gasphase.^[90]

Das Abfangen der Wasserstoff- und Hydroxylradikale in der Gasphase hat den gleichen Effekt wie der in 3.2.2 beschriebene Effekt von halogenhaltigen Flammenschutzmitteln, die ebenso als Radikalfänger agieren. Im Fall von PO^\bullet ist eine dritte Substanz M nötig (siehe Gleichungen 1.23 und 1.24).

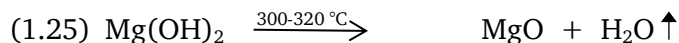
Unter idealen Bedingungen reagieren phosphorbasierte Flammenschutzmittel sowohl in der kondensierten Phase als auch in der Gasphase. Tatsächlich neigen sie aber eher dazu, eine Reaktion mit dem Polymer einzugehen oder zu Phosphorsäure zu oxidieren^[91], was hauptsächlich Reaktionen in der kondensierten Phase begünstigt. Um ein zusammenhängendes Netz auf der PP-Matrix zu bilden und somit einen akzeptablen Flammenschutz zu erreichen, sind mindestens 15 % eines intumeszenten Systems notwendig.^[92] Es müssen sich unter thermischem Einfluss ausreichend viele und große Char-Domänen bilden, die sich dann in ein Netzwerk umwandeln können. Der Wert der kritischen Domänengröße $[I_c]$ wird dabei durch das Flammenschutzmittel und seinen anfänglichen Partikel- und Domänengrößen bestimmt.^[34,93,94,94]

Der Vorteil in der Anwendung von APP liegt im günstigen Preis und der guten Verfügbarkeit. Im Vergleich zu den halogenhaltigen Flammenschutzmitteln weisen die phosphorbasierten Ansätze eine bessere UV-Stabilität auf. Ein Nachteil ist jedoch die Deaktivierung von *Hindred Amin Light Staibilizers* (HALS) durch die phosphorhaltigen Abbauprodukte des APP.^[74,95-97]

Bei der Entwicklung der phosphorhaltigen Flammenschutzmittel liegt die Herausforderung darin, dass sie bei möglichst niedrigen Temperaturen in die Gasphase übergehen sollen, sich jedoch nicht schon beim Einarbeitungsprozess zersetzen.^[58]

3.2.4. Metallhydroxide und Oxide als Flammenschutzmittel

Anorganische Flammenschutzmittel wie zum Beispiel Aluminiumhydroxid (ATH), Magnesiumhydroxid (MDH) oder Böhmit (AlO(OH)) zersetzen sich unter Wärmeeinfluss endotherm unter Freisetzung von Wasser (siehe Gleichung 1.25)^[98], wobei stabile Metalloxide entstehen.^[99] Das freigesetzte Wasser kühlt dann das System,^[100] was die weitere Zersetzung des Polymers verlangsamt oder stoppt. Zusätzlich verdünnt das Wasser die brennbaren Gase.^[101,98]



Schema 17: Thermische Zersetzung von ATH unter Freiwerden von Wasser.^[102]

In Tabelle 1 werden der Energieverbrauch sowie die Zersetzungstemperatur für ATH, MDH und Böhmit angegeben.^[103,96] Dabei fällt auf, dass die Zersetzungstemperatur von ATH in einem Bereich liegt, der es schwierig macht, es in PP einzuarbeiten, ohne dass es schon während des Einarbeitungsprozesses zerfällt. Daher findet ATH eher im Bereich von PE Anwendung.

Tabelle 1: Energieverbrauch der Zersetzungen und Zersetzungstemperaturen von ATH, MDH und Böhmit.^[96]

Substanz	Energie	Zersetzungstemperatur
Al(OH) ₃	1075 kJ/kg	230 °C
Mg(OH) ₂	1220 kJ/kg	> 300 °C
AlO(OH)	700 kJ/kg	> 300 °C

Um einen ausreichenden Flammenschutz für das Compound zu erhalten, benötigt man in PE 60-80 % des anorganischen Flammenschutzmittels.^[96] Durch diese hohen Beladungen kommt es zum Verlust der mechanischen Eigenschaften des Materials.^{[104][105]} Die Metallhydroxide und -oxide stammen entweder aus natürlichen Quellen oder werden über unterschiedliche Syntheserouten hergestellt.^[106] Dabei kann Einfluss auf die Partikelgröße, die Porosität oder die Funktionen der Oberfläche genommen werden,^[107] was die endgültigen Eigenschaften der Flammenschutzmittel zusätzlich beeinflusst. Um die bei der Verbrennung entstehende Oxidschicht zu stabilisieren, werden Synergisten wie Calciumborat auf Silicatträgern,^[108] Zinkborat, Zinkhydroxystannat^[109] oder Nanoclays eingesetzt. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Compounds, werden Vermittler eingesetzt. So wird durch die Zugabe des Copolymers Ethylen-Vinylacetat (EVA) zusammen mit Silan modifiziertem ATH oder MDH die Zugdehnung des Compounds verbessert.^{[96][110]}

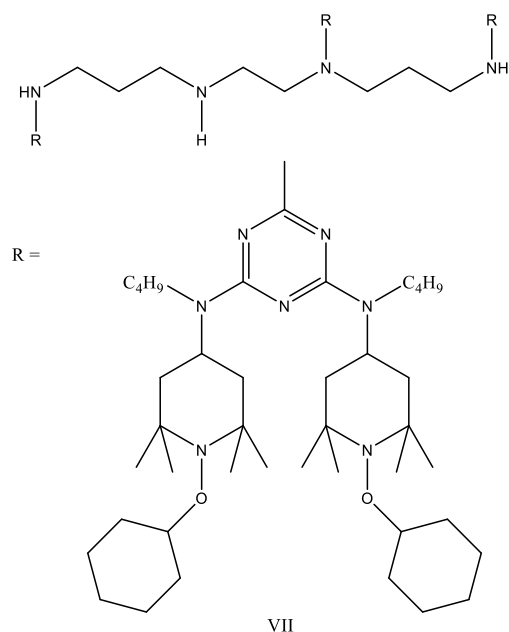
Anorganische Flammenschutzmittel finden ihre Anwendung unter anderem in elastomeren Produkten, synthetischem Marmor und Onyx, bei Latex für Teppich Rückseitenbeschichtungen, Epoxiden und Rohren. Ihre Hauptanwendung liegt jedoch im Kabelbereich.^[111] Hier werden oft Blends aus LLDPE oder LDPE und EVA verwendet. Um den Standard für Kabel zu erfüllen, werden 60 - 65 % ATH oder bis zu 80 % MDH benötigt.^[70] So kann ein Kabel aus 15,8 % LDPE, 19 % EVA, 5 % Kopplungsreagenz (Maleinsäureanhydrid gepfropftes PE) 0,2 % Stabilisatoren und Antioxidantien sowie 60 % ATH bestehen.^[96] Für Rohranwendungen benötigt man ebenfalls 67 - 80 % eines mineralischen Flammenschutzmittels.

Mit dem Einsatz von 5 % Nanoclays ist es z.B. möglich die ATH-Beladung von 65 % auf 45 % zu reduzieren.^[112] Als mögliche Alternativen für Nanoclays in Verbindungen mit ATH oder MDH-basierten Rezepturen gelten Halloysit^[113,114,114], Kohlenstoffnanoröhrchen^[115], Silica, Carbonblack^[116] und Graphen^[117]. Anorganische Flammenschutzmittel zeigen zusätzlich einen Synergismus mit Hypophosphiten^[118], Phosphoniten^[119], Phosphonaten^[119] oder rotem Phosphor.^[105]

Die Vorteile der Metallhydroxide und -oxide liegen unter anderem im Preis. Sie zeigen aber auch eine niedrige Toxizität^[120], sowie eine geringe Rauchentwicklung^[121] und Korrosivität^[122]. Der große Nachteil ist jedoch, wie bereits erwähnt, dass eine hohe Beladung nötig ist um die entsprechenden Standards zu erfüllen. Was dann die Rheologie und Verarbeitbarkeit beeinflusst und zusätzlich die mechanischen Eigenschaften verschlechtert.

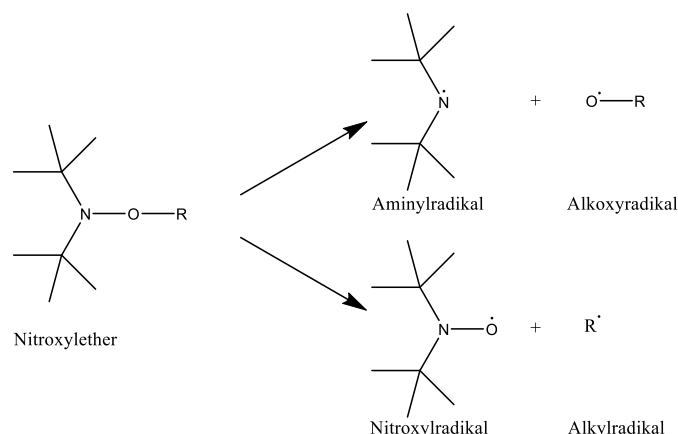
3.3. Radikalgeneratoren als Flammenschutzmittel

Ein weiterer Ansatz zum Flammenschutz von Polymeren ist der Einsatz von radikalgenerierenden Systemen. Diese sollen im Brandfall den Abbau des Polymers beschleunigen und durch nicht brennendes Abtropfen dem Feuer die Substanz entziehen. Für PP gibt es einen Ansatz über Alkoxyamine, welche kommerziell erhältlich sind.^[123] Auch für PE gibt es Lösungen auf Basis dieser Verbindungen. Besonders in Folien, Fasern und Schäumen zeigen diese Flammenschutzmittel schon bei niedrigen Konzentrationen eine hohe Effizienz. Beispiele für diese Alkoxyamine, die als Radikalgeneratoren dienen, sind NOR-HALS Moleküle^[124], die strukturell auf sterisch gehindertem Piperidin aufbauen (Schema 18).^[71]



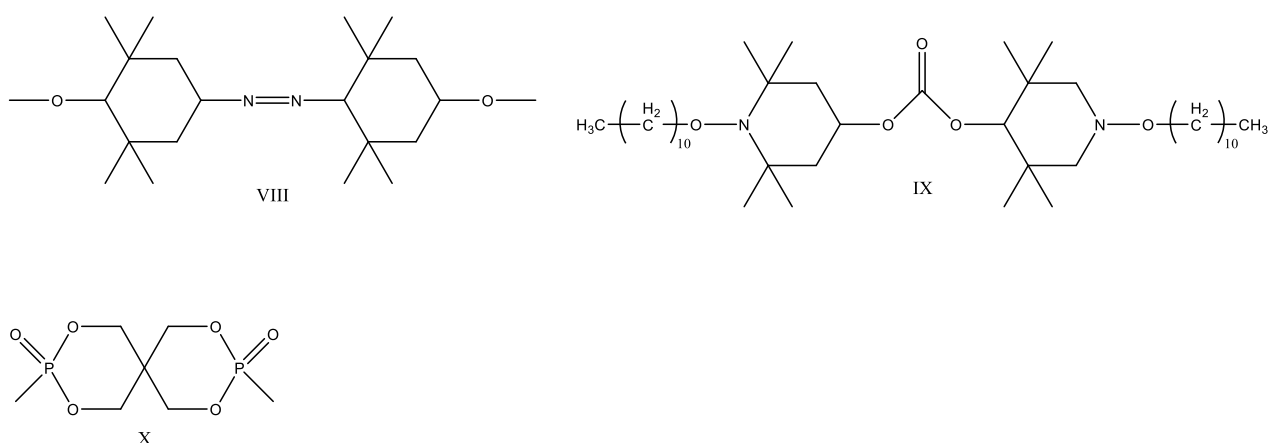
Schema 18: (VII)Alkoxyamin (NOR HALS Molekül) als Radikalgenerator auf struktureller Basis von sterisch gehindertem Piperidin.^[71]

Diese zeigen nicht nur als Lichtstabilisator eine Wirkung, sondern auch unter Einwirkung von thermischer Energie. Unter dieser führen sie zu einem beschleunigten Polymerabbau, was ein beschleunigtes Abtropfen des Polymers zur Folge hat.^[125] Die Wirkung der Alkoxyamine als Flammenschutzmittel beruht auf den Produkten der thermischen Zersetzung von Nitroxylethern (siehe Schema 19). Hierbei kommt es unter Einfluss von Wärme zur Bildung von entweder Aminyl- und Alkoxyradikalen oder Alkyl- und Nitroxylradikalen.^[95]



Schema 19: Thermolyse von Alkoxyaminen.^[95]

Dabei liegt die Bindungsdissoziationsenergie von NO-R und N-OR in einem ähnlichen Bereich.^[95] Die so entstehenden Aminyl- und Alkoxyradikale sind sehr reaktiv, können das Polymer zersetzen und beteiligen sich dabei an den freien radikalischen Reaktionen während des Brandprozesses. In Anwendungen, die eine größere Dicke aufweisen, erfüllen sie als Synergist von bromhaltigen Flammenschutzmitteln die entsprechenden Standards^[126]. Sie werden auch als Ersatz für Antimontrioxid eingesetzt. In Kombination mit ATH reduziert sich die Beladung von 60 % auf 25 %, womit weiterhin die V-2 Klassifizierung erzielt wird.^[127] In Folien und Fasern erfüllen bereits 1 - 3 % der alkoxyaminhaltigen Flammenschutzmittel die benötigten Normen. Ein HDPE-Film mit einer Dicke von 200 μm erlangt beispielsweise mit bereits 1 % des Alkoxyamins (IX Schema 20) die DIN 4102 B2 Norm. AZO NOR Verbindungen (VIII Schema 20) stellen eine verbesserte Form der Alkoxyamine dar. Eine LDPE-Folie besteht mit 0,5 % dieses Radikalgenerators (VIII) ebenfalls die DIN 4102 B2 Norm für Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen.^[128] Ähnlich leistungsfähige Radikalgeneratoren wie die bereits genannten Alkoxyamine und AZO NOR^[127] Verbindungen sind Azoalkane^[129], Triazene^[130], Disulfide^[131], Sulfenamide^[132] und Oxyimide.^[133] So kann mit 0,5 % eines Disulfides die DIN 4102 B 2 Norm erreicht werden.^[131] Bei Radikalgeneratoren spielen die Reste an den Molekülen, sowie ihre Symmetrie eine wichtige Rolle für deren Effizienz.^[127]

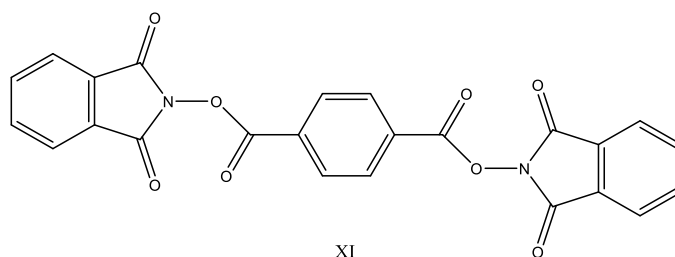


Schema 20: (VIII) AZO NOR Verbindung (Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)diazene), (IX) Alkoxyamin (Bis(1-undecanoxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)carbonat), (X) Dimethylspiroposphat.

Durch den Einsatz geeigneter Phosphorsynergisten, wie z.B. Dimethylspiroposphat^[135] (X Schema 20) kann die Leistung der Radikalgeneratoren erheblich gesteigert werden. Beispielsweise besteht die

Kombination von VII und X im Verhältnis 1:9 in LDPE-Filmen und einer Dicke von 50-500 μm bei einer Gesamtbeladung von 3-4,5 % den DIN 4102 B1 Standard. Mit 1,5 -2 % wird die DIN 4102 B2 bestanden.^[71] Mit Hilfe solcher synergistischen Systeme ist es möglich, auch strengere Standards zu erfüllen.

Für PE haben sich in ersten Untersuchungen Kombinationen aus Oxyimiden (z.B. XI Schema 21) mit aliphatischen Phosphonaten als sehr effizient erwiesen. Je nach verwendeter PE-Type (LDPE, LLDPE, HDPE, Metallocen-PE) erzielt ein Compound mit einer Gesamtbeladung von 17 % oder weniger die UL 94 V-0 Klassifizierung.^[71]



Schema 21: XI Oxyimidester (O,O'-Terephthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester).

Der Vorteil von radikalgenerierenden Flammenschutzsystemen liegt ganz klar in ihrer hohen Effizienz. So wird nur eine geringe Konzentration des Flammenschutzmittels benötigt, um den entsprechenden Standard zu erfüllen. Dies trägt dazu bei, die Eigenschaften des Polymers zu erhalten. Zusätzlich liefern Moleküle mit einer NOR-HALS Struktur einen positiven Beitrag auf die Licht- und Langzeitwärmestabilisierung. Nachteilig ist aktuell ihr hoher Preis und dass sie ohne Synergisten nur in Dünnschichtanwendungen eine ausreichende Wirkung zum Erreichen der Standards zeigen.^[71]

Bisher geht man hier von einer Zersetzung des Radikalbildners und infolgedessen eines radikal induzierten Abbaus des Polymers aus, was zum Abtropfen des Materials führt. Der tatsächliche Mechanismus dieser Flammenschutzklasse in Kombination mit phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln ist aktuell jedoch noch nicht vollständig verstanden. An diesem Punkt soll diese Arbeit anknüpfen.

3.4. Theorie der verwendeten Methoden

3.4.1. Thermografie von Kunststoffen

Soll die Temperatur eines Objektes bestimmt werden, gibt es hierfür zwei Methoden, die berührende und die kontaktlose Messung. Da Temperaturmessungen über den direkten Kontakt zum zu vermessenden Objekt nicht immer möglich sind, besteht in diesen Fällen die Möglichkeit einer kontaktlosen Temperaturmessung. Hierbei macht man sich die Tatsache zu Nutzen, dass jeder Körper mit einer Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunkts Infrarotstrahlen aussendet.^[136] 1880 entdeckte Sir William Herschel außerhalb des sichtbaren Spektrums des Lichts die Infrarotstrahlen. Diese befinden sich im Wellenlängenbereich von 780 nm bis hin zu 1 mm (siehe Abbildung 2).^[137]

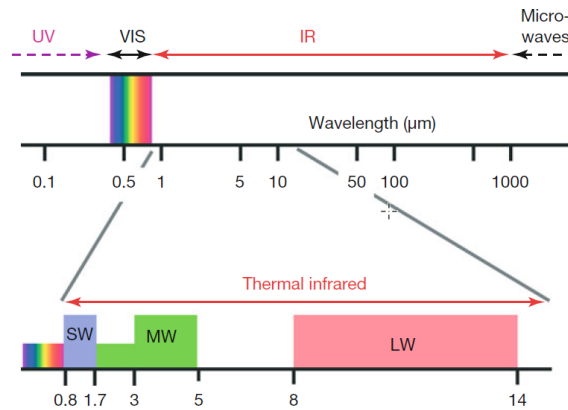


Abbildung 2: Infrarotstrahlen im Bereich zwischen 780 nm und 1 mm.^[138]

Für die Infrarot-Temperaturmessungen sind jedoch nur Wellenlängen im Bereich von 0,7-14 μm relevant. 1859 wurde durch Gustaf Robert Kirchhof der Zusammenhang zwischen der Absorption und Emission von Strahlen eines realen Körpers im thermischen Gleichgewicht beschrieben.

Die ausgesandte Strahlung eines Körpers wird durch dessen Temperatur T und seinem Emissionsgrad ϵ bestimmt. Er verknüpfte das Absorptionsvermögen α mit dem Emissionsvermögen ϵ .

Allgemein können Strahler in drei Klassen eingeteilt werden. Schwarze Strahler haben einen Emissionsgrad ϵ von 1. Graue Strahler haben einen Emissionsgrad $\epsilon < 1$, welcher jedoch konstant ist, während der Emissionsgrad eines selektiven Strahlers im Gegenteil dazu wellenlängenabhängig ist.^[139]

Das Emissionsvermögen eines beliebigen grauen Körpers ist das Produkt des Absorptionsvermögens und des Emissionsvermögens eines schwarzen Körpers der gleichen Temperatur.

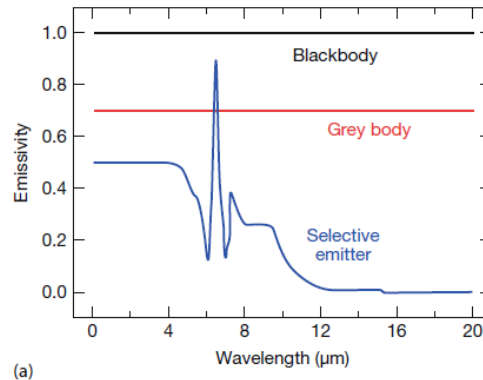


Abbildung 3: Emissionsvermögen schwarzer Körper (**schwarz**), grauer Körper (**rot**) und selektiver Strahler (**blau**).^[138]

$$E = \alpha \times E_s \quad (1)$$

E : Emissionsvermögen beliebiger grauer Körper

E_s : Emissionsvermögen schwarzer Körper

α : Absorptionsvermögen

Anstatt vom Absorptionsgrad α wird auch oft vom Emissionsgrad ϵ gesprochen (Formel 2).

$$\epsilon = \frac{E}{E_s} \quad (2)$$

Demnach setzt der Emissionsgrad das Emissionsvermögen eines grauen Strahlers ins Verhältnis zu einem schwarzen Strahler der gleichen Temperatur. Es handelt sich hier also um eine dimensionslose Größe. Der Emissionsgrad eines Objektes ist vom Material, seiner Temperatur, seiner Oberfläche und dem Beobachtungswinkel abhängig. Dabei strahlt eine Fläche umso besser ab, je besser sie absorbieren kann.

Praktisch sind fast alle Strahler als graue Strahler zu betrachten. In den meisten Fällen beobachtet man zusätzlich eine leichte Wellenlängenabhängigkeit. Um ein gutes Ergebnis der Messungen zu erhalten, wird ein geeigneter Wellenlängenbereich für die entsprechenden Applikationen ausgewählt. Quellen unterhalb von 100 °C zeigen zum Beispiel bei Wellenlängen $>3 \mu\text{m}$ die größte Strahlungsemission. Für den Bereich zwischen 3,6 und 5 μm ändert sich jedoch der Emissionsgrad nur in geringen Maßen.

Im Jahr 1900 definierte Max Planck das Plancksche Strahlungsgesetz^[136], nach dem die Menge der Strahlung, die von einem schwarzen Körper emittiert wird, allein von der Temperatur des schwarzen Körpers abhängt. Dies ist die Grundlage für die kontaktlose Temperaturmessung. Er beschreibt die spektrale, spezifische Ausstrahlung $M_\lambda(T)$ eines schwarzen Strahlers als die ausgestrahlte Strahlungsleistung pro Senderfläche und Wellenlängenintervallen in W/m^3 . Diese ist abhängig von der Wellenlänge und der Temperatur des Messobjektes (siehe Gleichung 3).^[140]

$$M_\lambda(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (3)$$

c: Lichtgeschwindigkeit

h: Plancksches Wirkungsquantum

k: Boltzmann Konstante

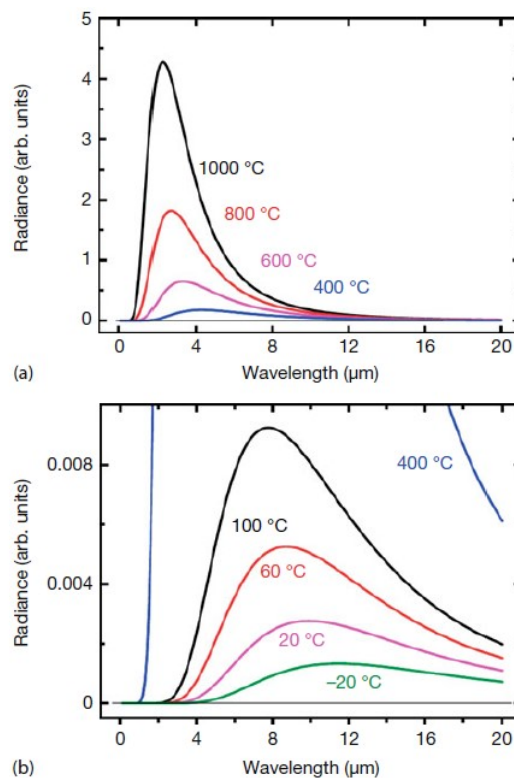


Abbildung 4: Strahlungsdichte schwarzer Körper, in Abhängigkeit mit bestimmter Temperatur, in Abhängigkeit zur Wellenlänge.^[138]

In Abbildung 4 wird Gleichung (4) grafisch als Funktion der Temperatur in Abhängigkeit zur Wellenlänge λ , aufgetragen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum der Kurve hin zu kürzeren Wellenlängen. Man erhält so einen quantitativen Bezug zwischen dem Maximum der Funktion und der Temperatur. Auf diese Weise ergibt sich das Wiensche Verschiebungsgesetz (siehe Gl. 4).^[141]

$$\lambda_{max} \cdot T = 2,898 \cdot 10^{-3} K \cdot m \quad (4)$$

Integriert man die spektrale Strahlungsintensität über alle Wellenlängen, erhält man das Stefan-Boltzmann-Gesetz (siehe Gl 5).

$$I = \sigma T^4 \quad (5)$$

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-3} \frac{W}{m^2 K^4} \quad (6)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich die insgesamt abgestrahlte Leistung eines schwarzen Temperaturstrahlers bestimmen. Über diese Beziehung lässt sich die ausgehende Strahlungsdichte, die effektive Strahlungstemperatur und somit die Temperatur des Strahlers bestimmen. Auf diese Weise werden auch endotherme und exotherme Reaktionen sichtbar gemacht.^[136]

Für ein gutes Messergebnis sind einige Punkte zu berücksichtigen. Um ein möglichst genaues Messergebnis zu erhalten, muss die Transmission der Luft, besonders hervorgerufen durch CO₂ und Wasserdampf, berücksichtigt werden, da diese ebenfalls Strahlung absorbiert. Durch CO₂ erhält man zum Beispiel einen Absorptionspeak bei 4,2 μm . Auch im Hinblick auf das zu vermessende Material ist die Wellenlänge zu überprüfen. Im Fall von PP ist eine Wellenlänge von 3,4 μm sinnvoll. Der Reflexionsgrad des Materials hat hier einen Wert von 0,4, was einen Emissionsgrad von 0,96 ergibt.^[142] Um einen absoluten Temperaturwert zu erhalten, ist die Kenntnis über das Emissionsvermögen des Materials zwingend notwendig. Wird ein transparentes Objekt vermessen, muss ein entsprechender IR-Filter verwendet werden. Zum Beispiel macht es Sinn, PE-Folien mit einem schmalbandigen IR-Filter bei einer Wellenlänge von 3,43 μm zu betrachten, da bei dieser Wellenlänge das Material undurchsichtig ist und so nur die Oberflächentemperatur der Folie gemessen wird.^[142]

Um Rauschen durch zu kurze Ansprechzeiten zu vermeiden und keinen Empfindlichkeitsverlust durch zu lange Ansprechzeiten zu erzeugen, sollte man eine mittlere Ansprechzeit wählen. Auch die Größe des Messflecks muss berücksichtigt werden. Dieser ist abhängig von der Entfernung und dem verwendeten Messgerät.^[143]

Ist bekannt, welcher Temperaturbereich relevant ist, wählt man im Fall von Hochtemperaturapplikationen (>650 °C) einen Filter für kurze Wellenlängen aus, während bei niedrigen Temperaturen (-45 °C) ein Filter für lange Wellenlängen zu empfehlen ist.

Infrarotkameras benötigen ein Objektiv, einen Detektor, Elektronik und entsprechende Software. Bei den Detektoren gibt es die Unterscheidung zwischen thermischen Detektoren und Quantendetektoren. Zu den thermischen Detektoren gehören Thermosäulen, pyroelektrische Detektoren und Bolometer. Bei Thermosäulen handelt es sich um Strahlungsthermoelemente. Deren Funktion beruht auf thermoelektrischen Effekten, die eine elektrische Spannung erzeugen. Bei pyroelektrischen Detektoren werden auf ein pyroelektrisches Material zwei Elektroden aufgedampft. Mit dem Einfall von

Infrarotstrahlen ändert sich die Temperatur und durch das pyroelektrische Material ändert sich die Oberflächenladung, wodurch ein elektrisches Signal detektiert wird. Bei einem Bolometer wird die Temperaturabhängigkeit elektrischer Widerstände genutzt. Durch den Einfall von IR-Strahlen und der damit verbundenen Temperaturänderung ändert sich der Widerstand und die Signalspannung.^[144] Für Infrarotkameras eignen sich Bolometer. Bei Bolometern, die bei Raumtemperatur verwendet werden, wird mit dem Temperaturkoeffizienten der Widerstände von Metallen (z.B. Dünnschicht- und Schwarzsichtbolometer oder Halbleitern (z.B. Thermistorbolometer)) gearbeitet. Im Falle der Halbleitertechnik ist es möglich, den mechanischen Scanner durch FPAs (Focal Plane Arreys) zu ersetzen. Diese FPAs basieren auf Dünnschichtbolometern, die aus Vanadiumoxid oder amorphem Silizium bestehen. Quantendetektoren zeigen eine viel schnellere Reaktionszeit als Detektoren, die auf einem thermischen Effekt beruhen. Ihre Funktion basiert auf dem Fotoeffekt. Dabei werden durch auffallende Photonen der IR-Strahlung Elektronen in einem Halbleiter in ein höheres Energieniveau gehoben und erzeugen beim Zurückfallen ein detektierbares elektronisches Signal. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs liegt im Nano- und Mikrosekundenbereich, während thermische Detektoren Zeitkonstanten im Millisekunden Bereich haben.

Für genaue Ergebnisse der Messung sind unterschiedliche Aspekte zu berücksichtigen. Dabei kann es sich um Einflüsse der Messstrecke oder des Messobjektes handeln. Im Fall der Messstrecke sind die Transmissionseigenschaften des Mediums mitzubetrachten. Beim Messobjekt müssen dessen Emissionseigenschaften betrachtet werden.

3.4.2. Brandprüfungen

Es gibt zahlreiche Arten von Flammenschutzprüfung, die auf die jeweilige Endanwendung des Produktes abgestimmt werden. Die für diese Arbeit ausgewählte Flammenschutzprüfung ist die Vertikalbrennprüfung nach UL 94 (DIN EN 60695-11-10) und für Folien die B2 Prüfung nach DIN 4102-1.

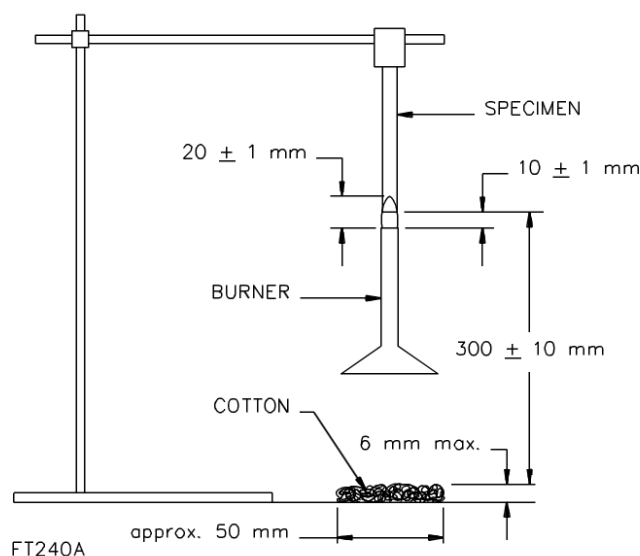


Abbildung 5: Skizze des UL-94 Prüfaufbaus.^[145]

Bei der UL-94 Prüfung werden Proben mit einer Abmessung von 125 mm mal 13 mm (siehe Abbildung 6) vertikal montiert und aus einer Entfernung von 1 cm mit einer 50 Watt Flamme zweimal für zehn Sekunden beflammt. Unterhalb des Prüfkörpers befindet sich, in einer Entfernung von 30 cm, Baumwollwatte. Nach der ersten zehn Sekunden langen Beflammung wird der Bunsenbrenner wieder

vom Prüfstab entfernt. Brennt dieser nicht nach der ersten Beflammung, wird der Brenner direkt wieder unter den Prüfkörper geführt. Sollte die Probe nach der ersten Beflammung brennen, wird der Brenner erst nach dem Verlöschen der Probe wieder darunter geführt und verweilt dort für weitere zehn Sekunden. Dabei wird die Branddauer nach der ersten und der zweiten Beflammung festgehalten. Zusätzlich wird die Anzahl der Tropfen dokumentiert und ob die Baumwollwatte, die unter der Probe liegt, durch sie entzündet wird oder nicht. Aus der Summe der Zeiten und der brennenden Baumwollwatte unter der Probe ergibt sich die Unterscheidung zwischen V-2 Klassifizierung, V-1 Klassifizierung und V-0 Klassifizierung. Tropft die Probe brennend ab und entzündet die Baumwollwatte unterhalb des Prüfkörpers, erreicht die Probe bei kurzen Brandzeiten eine V-2 Klassifizierung. Die Bedingungen für die jeweiligen Klassifizierungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Klassifizierungskriterien der UL 94 Vertikalbrennprüfung nach DIN EN 60695-11-10.

Kriterien	Kategorien		
	V-0	V-1	V-2
Nachbrenndauer des Prüfling (mit Flamme t1 und t2)	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Gesamtbranddauer mit Flamme tg eines Satzes (5 Probenkörper) mit beliebiger Vorbehandlung	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Nachbrenndauer, mit Flamme, des Prüflings inkl. Nachglimdauer nach der zweiten Beflammung (t1 und t2)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Prüfling brennt oder glimmt bis zur Halterung nach	Nein	Nein	Nein
Baumwollwatte wurde entzündet	Nein	Nein	Ja

Für stark tropfende Proben wie z.B. Polyolefine, wird der Brenner mit einem Winkel von 20 ° eingesetzt. Auf diese Weise soll verhindert werden, dass die abtropfende Polymerschmelze während der Prüfung in den Brenner tropft und so das Ergebnis beeinflusst.



Abbildung 6: Maße des Prüfkörpers für eine Vertikalbrennprüfung nach UL 94 (DIN EN 60695-11-10).

In dieser Arbeit werden für diese Prüfung Prüfkörper mit einer Dicke von 1,6 mm verwendet. Diese Prüfkörper erreichen für oben genanntes System schwieriger eine ausreichende Klassifizierung als z.B. Prüfkörper mit den Maßen von 0,8 mm. Um die Güte der Flammenschutzleistung möglichst gut voneinander zu differenzieren, wird die anspruchsvoller zu schützende Form der Prüfkörper ausgewählt.

Für diese Art der Prüfung wird jeweils eine Serie aus fünf Prüfkörpern bestimmt. Wenn bei einer solchen Prüfung vier Prüfkörper die Klassifizierung V-0 erreichen und einmal die Klassifizierung V-2, so ist das Gesamtergebnis für die Serie mit V-2 zu bewerten. Um die Ergebnisse hier besser differenzieren zu können, wird in dieser Arbeit die Anzahl der jeweiligen Klassifizierungen einer Serie angegeben, so kann eine "gute" V-2 Klassifizierung von einer "schlechteren" V-2 Klassifizierung unterschieden werden.

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt wie in Abbildung 7 exemplarisch gezeigt. Dabei werden die Ergebnisse einer Serie aus fünf Prüfstäben in Form eines Säulendiagramms aufgetragen. Die Zusammensetzung des jeweiligen Compounds wird unterhalb der Säule angegeben. In diesem Beispiel erreicht Zusammensetzung 1 zweimal die V-0 und dreimal die V-2 Klassifizierung. Zusammensetzung 2 erzielt hier zweimal V-2 und dreimal keine Klassifizierung (nc).

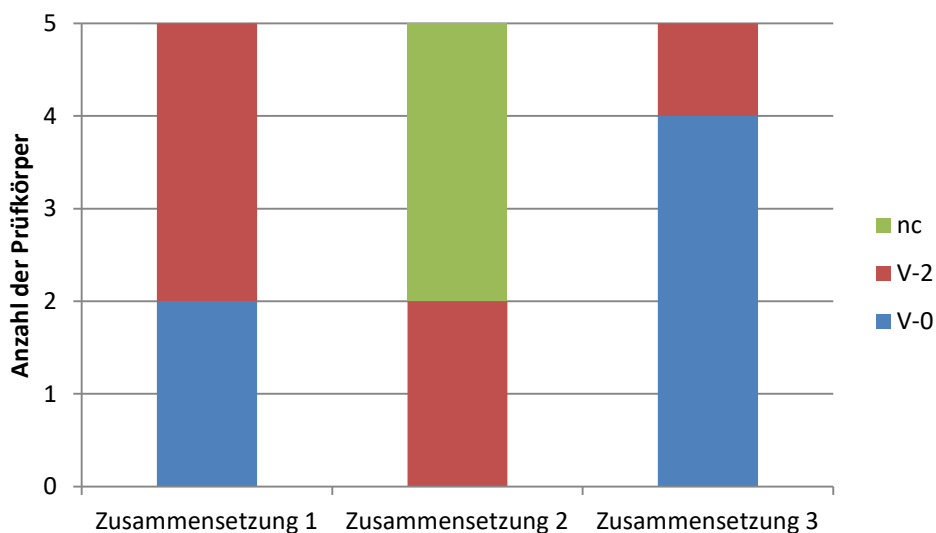


Abbildung 7: Beispielhafte Darstellung der Ergebnisse einer UL-94 Prüfung.

Für Folien wird in dieser Arbeit die B2 Prüfung nach der DIN 4102-1 angewandt.^[146] Dabei wird eine Folie mit den Maßen von 90 x 190 mm in einen Rahmen eingespannt und senkrecht in der Prüfkammer angebracht. Vor der Beflammung wird die Folie in einer Höhe von 150 mm markiert. Mit einem Abstand von 85 mm befindet sich unterhalb der Probe ein Drahtkorb mit einem Filterpapier. Der Drahtkorb hat dabei die Maße von 100 mm mal 60 mm (siehe Abbildung 8). Während der Prüfung wird die Folie an der unteren Kante für 15 Sekunden mit einer 50 Watt starken Flamme, in einem Winkel von 45°, beflammt. Die Flamme des Brenners soll dabei eine Höhe von 20 mm haben. Die Zeit von Beginn der Beflammung bis zu dem Moment, wenn die Flamme die Markierung in der Höhe von 150 mm erreicht, wird gemessen. Verlöscht die Probe vor der Markierung oder ist die Zeit von Beginn der Beflammung bis zur Markierung länger als 20 Sekunden, gilt die Prüfung nach DIN 4102-B2 als bestanden. Zusätzlich wird die Probe bei dieser Prüfung auf brennendes Abtropfen überprüft. Tropft während der Prüfung brennendes Material innerhalb von 20 Sekunden nach der Beflammung nach unten auf das Filterpapier und brennt dort für mehr als zwei Sekunden oder entzündet das Filterpapier, gilt das geprüfte Material als brennend abtropfend.

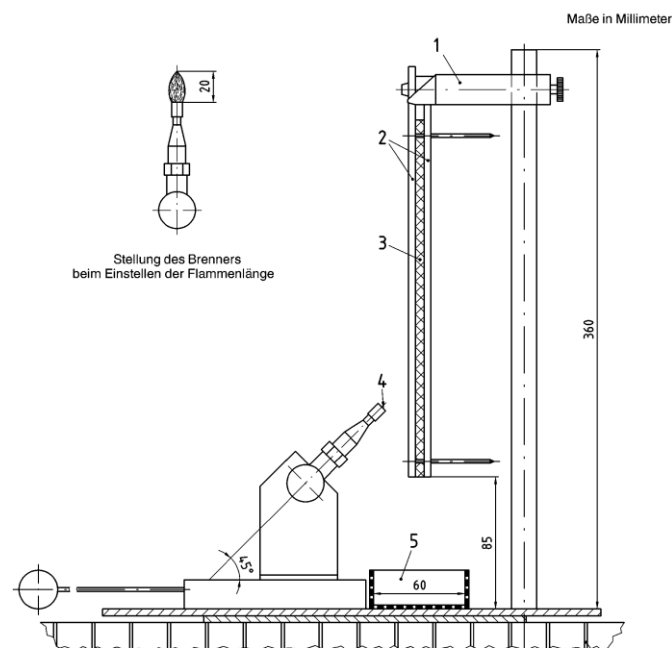


Abbildung 8: Anordnung des Versuchsaufbaus nach der DIN 4102-B2. (1) Aufhängevorrichtung; (2) Rahmen; (3) Probe; (4) Brenner; (5) Drahtkorb mit Filterpapier.^[146]

4. Zielsetzung und grundsätzliche Erwägungen zum Vorgehen

4.1. Zielsetzung

In ersten Arbeiten konnte die Wirksamkeit von Oxyimiden als Flammschutzmittel aufgezeigt werden.^[147] Die Wirkweise dieser Flammschutzklasse ist jedoch noch nicht vollständig verstanden. Um die Effizienz dieser Stoffklasse als Flammschutzmittel zu steigern, wird versucht, den Mechanismus zu identifizieren, um im Anschluss das Molekül dem Mechanismus entsprechend anzupassen und zu optimieren.

4.2. Grundsätzliche Erwägungen zum Vorgehen

Für die oben genannte Zielsetzung wird exemplarisch das Molekül O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300, siehe Abbildung 9) im synergistischen System mit Dimethylspiroposphat (PCO 900, Abbildung 10) verwendet, dessen Wirksamkeit bereits in der Arbeit über neue Flammschutzmittel auf Imidbasis von Maria Stec gezeigt wurde.^[147] Es handelt sich bei PCO 900 um ein phosphorhaltiges Flammschutzmittel, welches allein jedoch nicht in der Lage ist, die V-0 Klassifizierung zu erreichen.

Die Compoundzusammenstellung sowie deren Klassifizierungen, die bei den Versuchen zum Vergleich herangezogen werden, sind in Abbildung 11 aufgeführt.

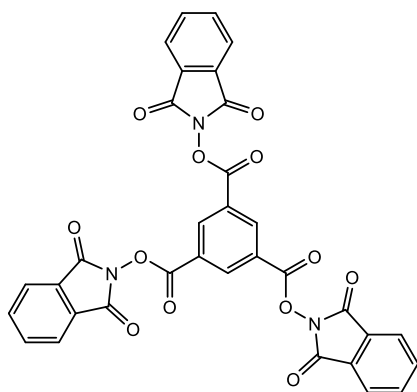


Abbildung 9: O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300).

Um zunächst ein Verständnis dafür zu bekommen, was unter Hitzeeinwirkung mit dem Flammschutzmittel FR 300, sowie mit den bereits bekannten Synergisten PCO 900 passiert, wird deren Zersetzungsverhalten unter thermischer Belastung beobachtet.

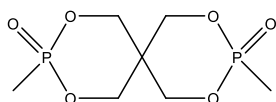


Abbildung 10: Dimethylspiroposphat (PCO 900).

Um eine erste Aussage über das Zusammenspiel der beiden Flammschutzmittel zu treffen, wird die thermische Stabilität und das Abbauverhalten des Oxyimides allein, in Kombination mit PCO 900 und im Polymercompound mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht. Die Ergebnisse dieser Analysen werden unter 5.1 erläutert. Hier sollten mögliche Unterschiede zwischen dem Abbauverhalten der Einzelsubstanzen und der Kombinationen dieser sichtbar werden. Um ein besseres Verständnis für die Schmelz- und Zersetzungsprozesse, sowie mögliche Reaktionen zu bekommen, werden die Substanzen mit einer simultanen TGA/DSC untersucht. Hier können erste Erkenntnisse darüber erhalten werden, ob es sich bei dem Synergismus um einen Effekt der beiden Substanzen miteinander, oder um ein Aufaddieren der Effekte der Flammschutzmittel nebeneinander handelt. Die Ergebnisse werden mit den Resultaten der UL 94 Prüfung in Verbindung gesetzt. Diese sind im Abschnitt 5.2 aufgeführt. Ein weiterer Ansatzpunkt zur Mechanismus-Aufklärung ist die Überwachung der Reaktion nach Tempern der Substanzen und anschließender Untersuchung mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) (Abschnitt 5.3). Auf diese Weise sollen mögliche Abbau- oder Zersetzungsprodukte identifiziert werden, auch Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit können so sichtbar werden. Ein weiterer Ansatz zur Identifizierung der Abbauprodukte und so eines möglichen Mechanismus ist die Untersuchung über Pyrolyse GC/MS (siehe Abschnitt 5.4). Hier werden sowohl die Substanzen an sich, als auch die Substanzen in der Polymermatrix untersucht. Es besteht auch die Möglichkeit das Abbauverhalten der Polymermatrix zu betrachten.

Um diese Ergebnisse zu verifizieren wird der Brand mittels Infrarotkamera untersucht und die Rückstände mit HT-GPC analysiert (siehe 5.5). Auch der Temperaturverlauf während der Brandprüfung wird mittels Infrarotkamera betrachtet (siehe 5.6). Abschließend werden die erhaltenen Erkenntnisse für Optimierungsversuche verwendet.

Für alle Compounds, bei denen nicht explizit ein anderes Matrixmaterial angegeben wird, wird mit einer schlagzähmodifizierten PP-Type mit einem Schmelze-Massefließrate von 2,3 g/10 min gearbeitet (Inspire 153.000; Braskem).

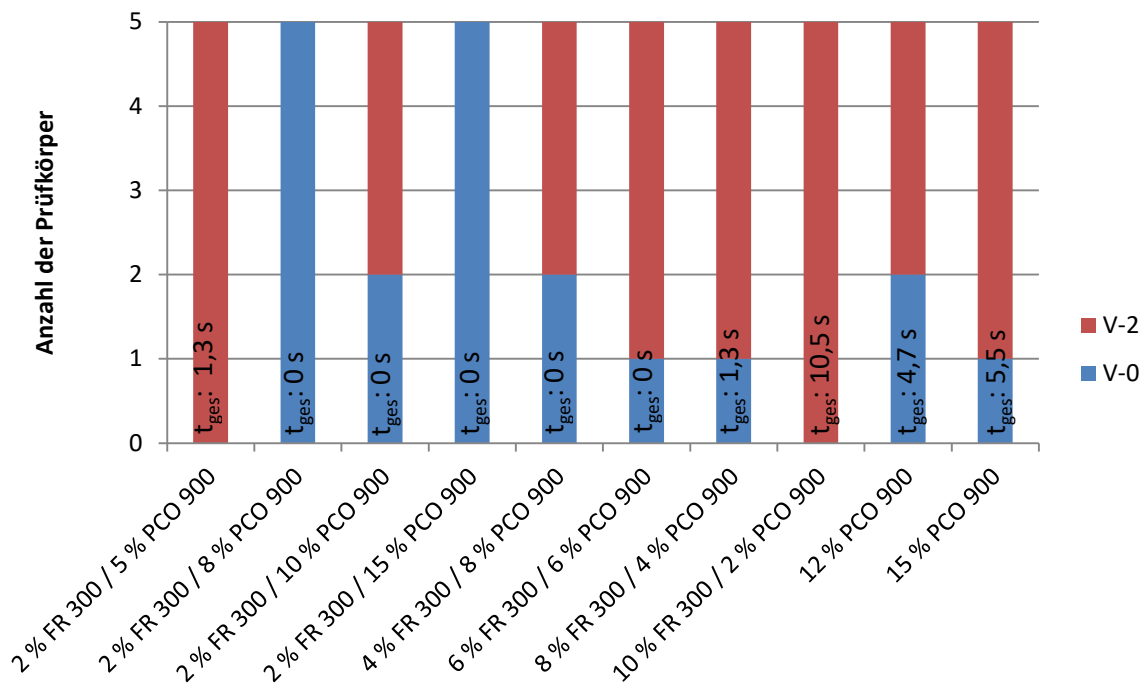
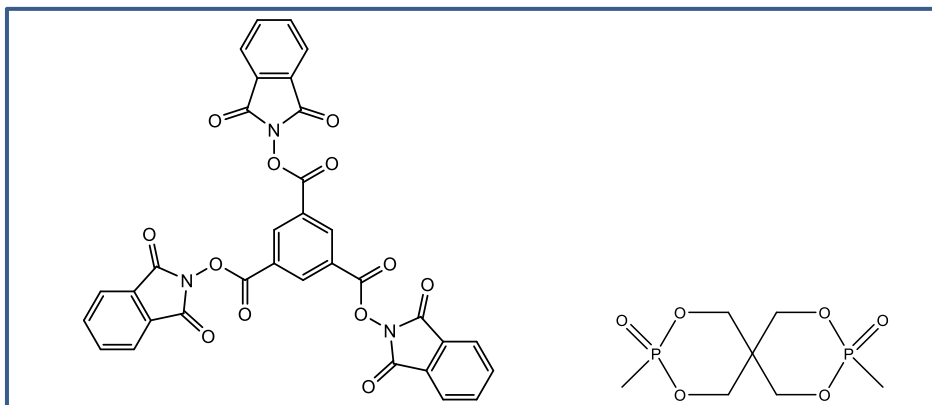


Abbildung 11: Ergebnisse der UL 94 Prüfung unterschiedlicher Compounds mit variierenden Konzentrationen an PCO 900 und FR 300.

Auf diese Weise soll verhindert werden, dass mögliche Effekte durch ein unterschiedliches Matrixpolymer verursacht werden. Die Versuche 5.8 und 5.9 bilden hierzu eine Ausnahme, da in diesen Abschnitten die Effekte der unterschiedlichen Matrixmaterialien untersucht werden soll.

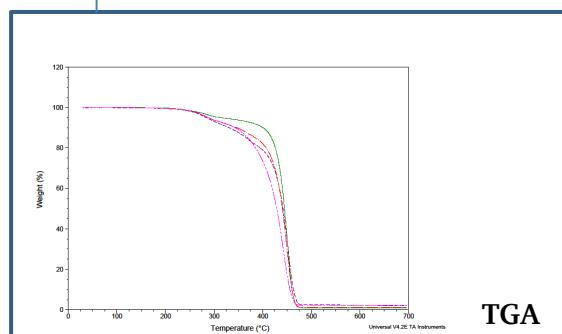
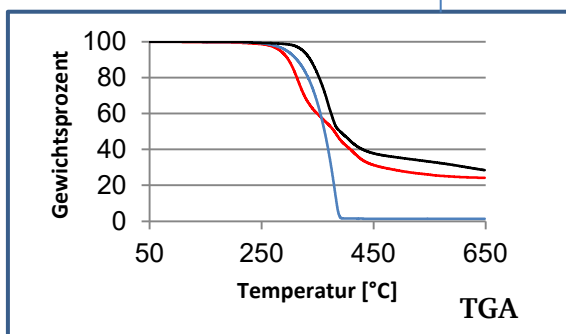
Bei den Versuchen wird sich jeweils an den Konzentrationen der in Abbildung 11 getesteten Konzentrationen orientiert. Da sich hier die Konzentrationen von 2 % FR 300 und 8 oder 15 % PCO 900 mit der Klassifizierung V-0 als sehr effizient gezeigt haben, wird in vielen Versuchen von diesen Konzentrationen ausgegangen.

Das systematische Vorgehen zur Untersuchung des Mechanismus ist in Schema 22 dargestellt. Die Untersuchungen können in zwei Stränge aufgeteilt werden. In dem einen werden die beiden Substanzen in Kombination untersucht und mit den Ergebnissen der UL 94 Prüfung in Verbindung gesetzt. Der andere Strang betrachtet diese Substanzen und ihre Wirkung im Polymer.



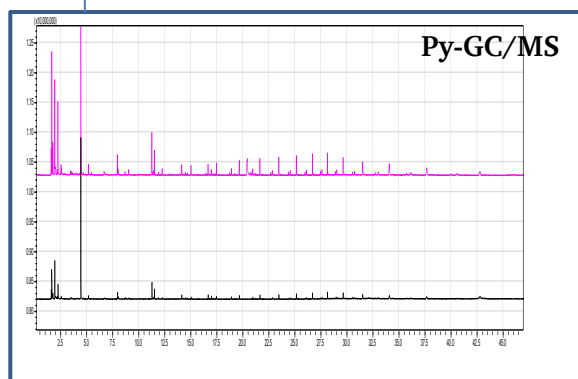
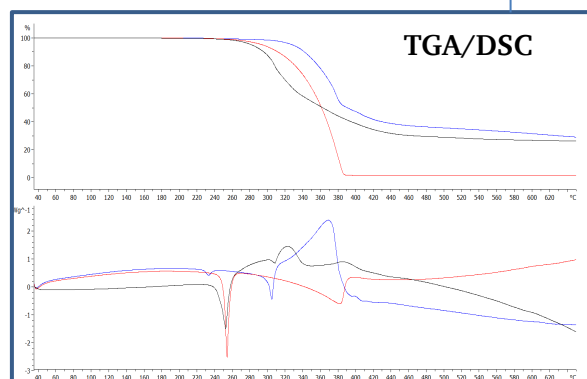
Betrachtung der Substanzen allein und in Kombination unter thermischer Belastung

Betrachtung der PP-Compounds mit den Einzelsubstanzen und der Kombination aus diesen.



Betrachtung des Abbauverhaltens der Substanzen FR 300 sowie PCO 900 und deren Kombination unter thermischer Belastung. Dabei sollten mögliche Unterschiede zwischen den Einzelsubstanzen und den Kombinationen der Substanzen sichtbar werden

Betrachtung des Abbauverhaltens der Compounds mit FR 300 und oder PCO 900 unter thermischer Belastung. Hier werden unterschiedliche Beladungen und Verhältnisse untersucht um deren Auswirkung auf das Abbauverhalten im Compound sichtbar zu machen.

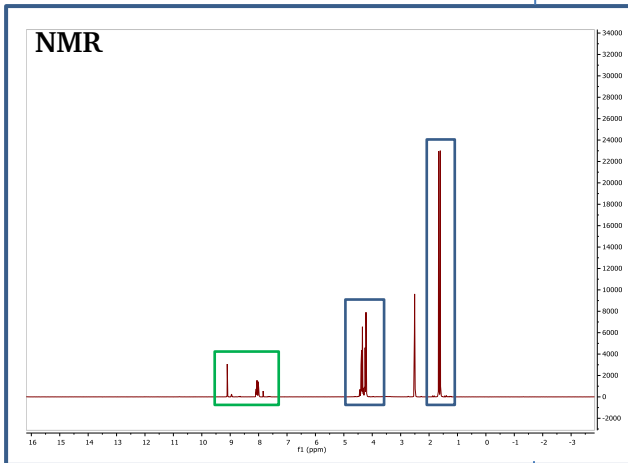


Betrachtung der frei werdenden und verbrauchten Energien der Einzelsubstanzen und der

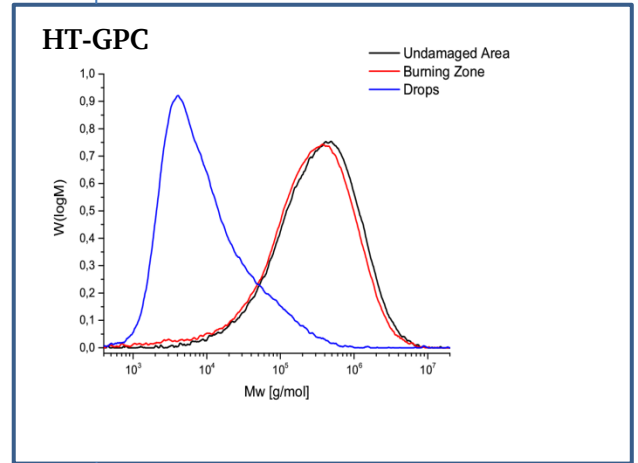
Betrachten der Fragmente der Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an FR 300 und PCO

Kombinationen unter thermischer Belastung mittels simultaner TGA/DSC. Hierbei werden Phasenübergänge, sowie im Falle von Reaktionen entsprechende Energien sichtbar.

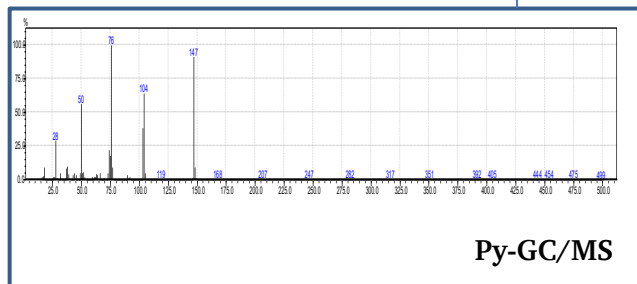
900 nach pyrolytischer Behandlung mittels Py-GC/MS. Hierbei sollen Unterschiede in den Fragmenten entsprechend der Beladung sichtbar werden.



Betrachtung der Änderungen der Substanzen auf molekularer Ebene nach thermischer Belastung mittels NMR-Spektroskopie



Betrachtung der Kettenlängen nach dem Brandvorgang der Compounds unter Einfluss der Einzelsubstanzen und der Kombination mittels GPC. So werden Unterschiede im Abbauverhalten der Compounds während des Brandvorgangs sichtbar.



Betrachtung der Einzelsubstanzen und Kombinationen mittels Py-GC/MS. Hier soll die Änderung der Moleküle nach thermischer Belastung untersucht werden.



IR-Thermografie

Betrachtung der Temperaturen der Compounds mit den Einzelsubstanzen und deren Kombinationen mittels IR-Wärmebildkamera während des Brandes. Hierbei werden Auswirkungen der Flammenschutzmittel auf das Temperaturverhalten während der Brandprüfung deutlich.

Schlussfolgerung und Optimierung

Schema 22: Systematische Vorgehensweise mit dem Ziel der Mechanismusaufklärung

5. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Mechanismus-Aufklärung des Zusammenspiels von Oxyimiden und deren Synergisten betrachtet. Die Untersuchungen orientieren sich dabei an dem in Abschnitt 4 dargestellten Schema 22. Im Anschluss sollen die Ergebnisse dazu verwendet werden, um die Leistung zu verbessern, bis hin zu einem optimierten Radikalgenerator.

5.1. Thermogravimetrische Analyse

Um einen ersten Eindruck davon zu erhalten, was mit den Synergisten FR 300 und PCO 900 unter thermischer Belastung allein und in Kombination miteinander geschieht und wie sich das Abbauverhalten verändert, werden die Substanzen im Folgenden thermogravimetrisch betrachtet. Die Messbedingungen sind unter 7.5.1 aufgeführt.

Um eine mögliche Interaktion der beiden Flammenschutzmittel sichtbar zu machen, untersucht man sowohl die beiden Substanzen für sich, als auch Mischungen dieser mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen thermogravimetrisch. Im Anschluss wird das Verhalten der Proben während der Messung sowie die verbleibenden Reste mit den Ergebnissen der UL 94 Prüfung von Compounds mit identischer Beladung verglichen. Dabei soll sich zeigen, ob das Abbauverhalten dieses synergistischen Systems im Zusammenhang mit den Klassifizierungen der Brandprüfungen steht.

Bei der Prüfung des Oxyimidester FR 300 zeigt sich in der thermogravimetrischen Analyse (TGA) eine thermische Stabilität bis 270 °C. Damit ist das Molekül ausreichend stabil, um es in Polyolefine wie Polypropylen oder Polyethylen einzuarbeiten. Der Synergist PCO 900, der für das Modellsystem ausgewählt wurde, zeigt hierfür ebenfalls eine ausreichend große thermische Stabilität.

Die Ergebnisse der UL 94 Prüfung der unterschiedlichen Compounds, die PCO 900 und FR 300 enthalten, sind in Abbildung 11 dargestellt. Die Ergebnisse variieren hier zwischen V-0 Klassifizierungen, V-2 Klassifizierungen und Serien, die mit einer Mischung aus V-0, V-2 und durchgefallenen Proben kein eindeutiges Ergebnis erzielen.

Im Fall der Mischung aus FR 300 und PCO 900 hat sich ein Mischungsverhältnis von 2 % zu 8 % in PP als effizient gezeigt, da mit dieser Beladung das beste Brandergebnis bei geringster Beladung im Compound erreicht wird und soll daher als Basis für die folgenden Versuche dienen. Betrachtet man die thermischen Abbaubereiche und die entsprechenden Rückstände, fällt auf, dass diese sich nicht nur durch reine Addition der Rückstände von FR 300 und PCO 900 erklären lassen. Dies wird im Folgenden weiter erläutert.

In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der TGA unterschiedlicher Compounds zu sehen. Die Messkurven der Proben zeigen dabei einen unterschiedlichen Verlauf im Abbauverhalten und der thermischen Stabilität.

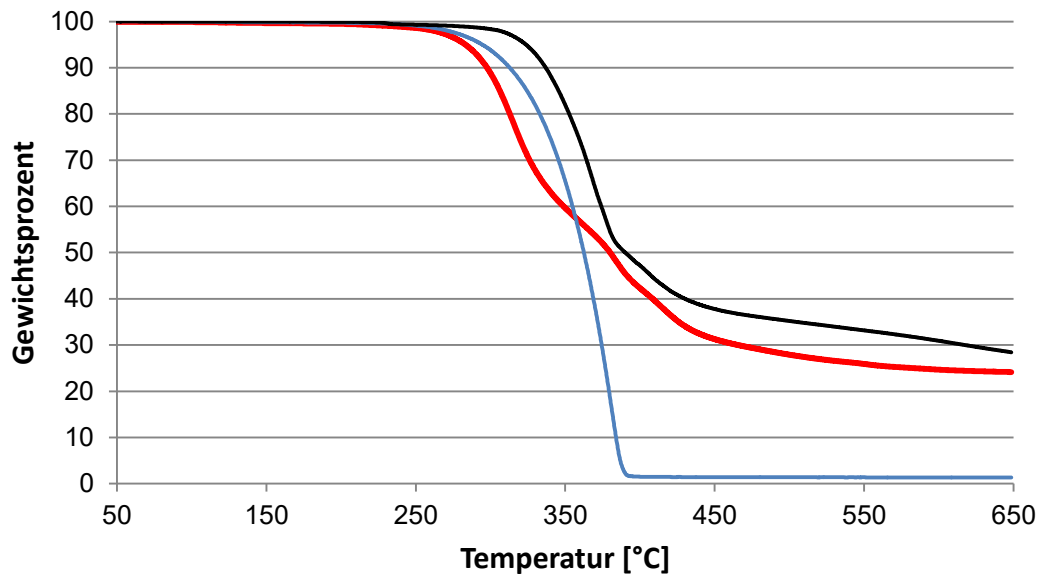


Abbildung 12: TGA Analyse von FR 300 (schwarz), PCO 900 (blau) und einer Mischung von FR300 und PCO 900 (rot) im Verhältnis 2:8.

FR 300 zeigt eine thermische Stabilität bis 270 °C und PCO 900 beginnt bei 250 °C mit dem Massenabbau. Für FR 300 verbleibt dabei ein Rückstand von 29 % und die Masse von PCO 900 baut sich auf einen Rest von etwa einem Prozent ab. Ein Compound, das eine Mischung von 2 % FR 300 und 8 % PCO 900 enthält, erreicht eine UL 94 V-0 Klassifizierung. Werden die Rückstände von FR 300 und PCO 900, die nach der Messung zurückbleiben, im entsprechenden Massenverhältnis miteinander verrechnet, erhält man einen theoretischen Rückstand von 6,6 %. Entgegen dieser Erwartung verbleibt jedoch ein Rückstand von 24 %, was 17,4 % über dem durch die Einzelmessungen zu erwartenden Wert liegt. Dies lässt vermuten, dass es sich bei der Wirkung der beiden Flamschutzmittel nicht nur um eine Aufaddierung der Effekte handelt, sondern, dass die beiden Substanzen in einer gewissen Form miteinander agieren und so ein größerer Rückstand verbleibt. Variiert man das Verhältnis zwischen PCO 900 und FR 300, erhält man Flamschutzergebnisse unterschiedlicher Qualität. In Verbindung mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse dieser Mischungen verdichtet sich diese Annahme der synergistischen Wirkung der beiden Substanzen miteinander. In Abbildung 13 werden die Ergebnisse der thermisch gravimetrischen Analyse unterschiedlicher PP-Compounds mit variierenden Beladungen dargestellt. Die entsprechenden Zusammensetzungen und Brandergebnisse werden in Abbildung 11 angegeben.

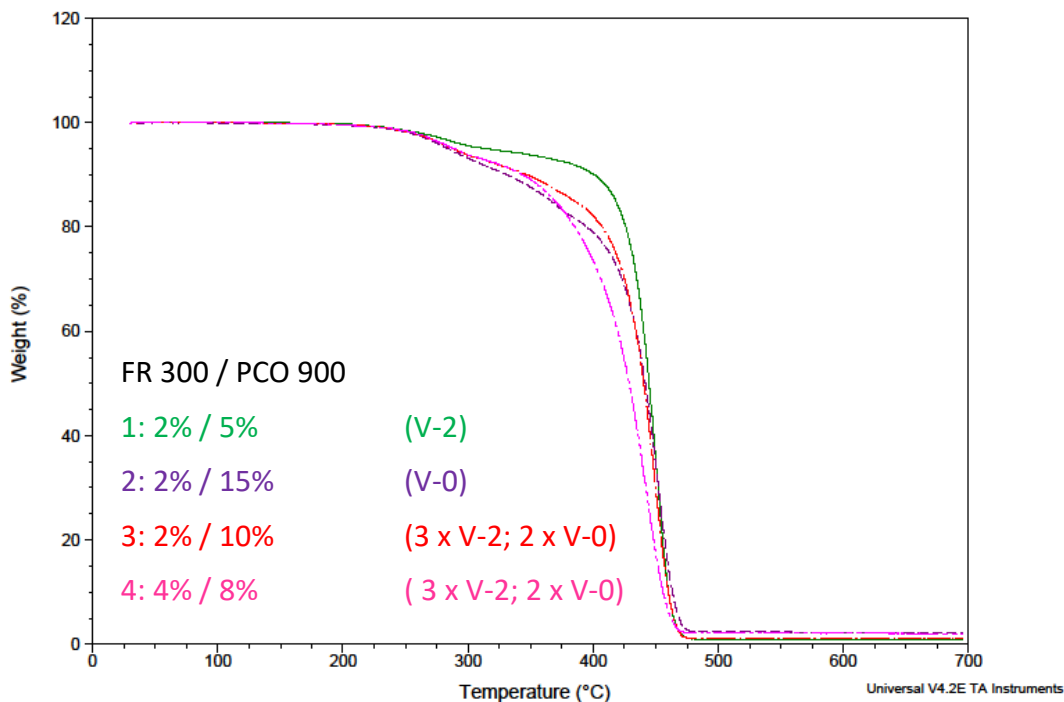


Abbildung 13: TGA Analyse unterschiedlicher Compounds mit unterschiedlicher Beladung an PCO 900 und FR 300. 2 % FR 300 / 5 % PCO 900 (V-2) (grün), 2 % FR 300 / 15 % PCO 900 (V-0) (violett), 2 % FR 300 / 10 % PCO 900 (3 x V-2; 2 x V-0) (rot), 4 % FR 300 / 8 % PCO 900 (3 x V-2; 2 x V-0) (pink).

Hierbei fällt auf, dass sich der Verlauf der Zersetzung mit den unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Beladungen verändert. Der in Abbildung 13 gezeigte Compound Nummer 1 enthält 2 % FR 300 und 5 % PCO 900, er hat demnach eine Gesamtbeladung von 7 % an Flammenschutzmitteln. Dieser Compound beginnt sich ab 265 °C zu zersetzen, verliert dort jedoch erst einen geringen Anteil der Masse. Zwischen 300 °C und 375 °C bleibt die Masse größtenteils konstant und ab 375 °C nimmt die Masse stark ab. Die Compounds 3 und 4 enthalten eine Beladung von 2 % FR 300 und 10 % PCO 900 bzw. von 4 % FR 300 und 8 % PCO 900. Diese beiden Compounds erreichen ein vergleichbares Flammchutzergebnis mit drei V-2 Klassifizierungen und zwei V-0 Klassifizierungen. Dabei fällt hier bereits auf, dass die Compounds 3 und 4 unter thermischer Belastung früher einen Massenverlust zeigen als das Compound 1, welches nur die V-2 Klassifizierung erreicht. Demnach scheint eine frühere Zersetzung mit einem besseren Ergebnis der UL 94 Prüfung in Verbindung zu stehen. Unter Betrachtung des Zersetzungsverhaltens des Compounds 2 wird diese Vermutung weiter bestätigt. Compound 2 enthält 2 % FR 300 und 15 % PCO 900, ist selbstverlöschend und erreicht eine V-0 Klassifizierung. Dieses Compound 2 beginnt im Verhältnis zu den Compounds 1, 3 und 4 bereits bei der niedrigsten Temperatur mit der thermischen Zersetzung.

Geht man davon aus, dass es sich hierbei um ein radikalgenerierendes System handelt, kann der frühere Masseverlust auf einen Abbau des Materials durch Radikale zurückgeführt werden. Je effektiver die Mischung der beiden Synergisten ist, umso früher baut das Material unter thermischer Belastung ab und es wird eine bessere UL 94 Klassifizierung erreicht.

So zeigt sich zusammenfassend, dass für dieses System eine bessere Brandschutzleistung mit einem früheren Masseabbau einhergeht. Das heißt, dass je früher der Masseabbau bei der thermogravimetrischen Analyse einsetzt, desto besser schneidet ein Compound mit einer Beladung im identischen Verhältnis bei der UL 94 Prüfung ab.

Die Temperaturbereiche des Masseverlusts werden im Folgenden mittels simultaner TGA/DSC Untersuchung betrachtet. Auf diese Weise soll die Überlegung, dass es sich nicht um einen aufaddierten Effekt der beiden Substanzen handelt, sondern um einen Effekt durch den gemeinsamen Einsatz von FR 300 und PCO 900 bestätigt werden. Ein solcher Effekt wird in den DSC Messungen sichtbar und über die simultane Messung von TGA und DSC mit den Ergebnissen dieses Abschnittes verglichen.

5.2. Untersuchung mittels simultaner TGA/DSC

In Abschnitt 5.1 wurde das Verhalten von FR 300, PCO 900, der Mischung aus den beiden Substanzen und der PP-Compounds, die diese beiden Substanzen enthalten, unter thermischer Belastung gezeigt. Dabei fiel ein Masseverlust auf, der mit den Ergebnissen der UL 94 Prüfung korreliert, in dem die Compounds mit dem frühen Masseverlust die besten Brandergebnisse in der UL 94 Prüfung geliefert haben. Wenn dieser Effekt durch eine Reaktion der beiden Substanzen verursacht wird, ist eine solche Reaktion mittels DSC detektierbar. Um also nähere Informationen über die Vorgänge des thermischen Abbaus zu erhalten, werden unterschiedliche Mischungen der Modellschubstanz FR 300 und PCO 900, sowie der PP-Compounds, die diese Mischungen enthalten, mittels simultaner TGA/DSC untersucht. So erhält man mögliche Informationen über endotherme oder exotherme Prozesse während der Zersetzung.

Da in den vorangegangenen Untersuchungen der thermogravimetrischen Analyse mit unterschiedlichen Masseverhältnissen der Substanzen ein unterschiedliches Abbauverhalten zu sehen war, werden diese Mischungen der Additive mit den entsprechenden Verhältnissen ebenfalls mittels simultaner TGA/DSC untersucht. Die Mischungsverhältnisse der untersuchten Proben sind in Tabelle 3 aufgeführt. Dabei wurden Compounds mit unterschiedlich guten Flammenschutzleistungen, von V-0 bis V-2 Klassifizierungen, ausgewählt. Die Messbedingungen für diese Untersuchungen sind unter 7.5.3 aufgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 15 dargestellt.

Um eine Vergleichbarkeit der Peakintensitäten und -flächen zu gewährleisten, werden die Ergebnisse auf die Masse normiert.

Tabelle 3: Mischungsverhältnisse der mittels TGA/DSC untersuchten Proben und deren Ergebnisse der UL 94 im PP-Compound.

PCO 900	FR 300	V-0	V-2
5	2	-	5
10	2	3	2
15	2	5	-

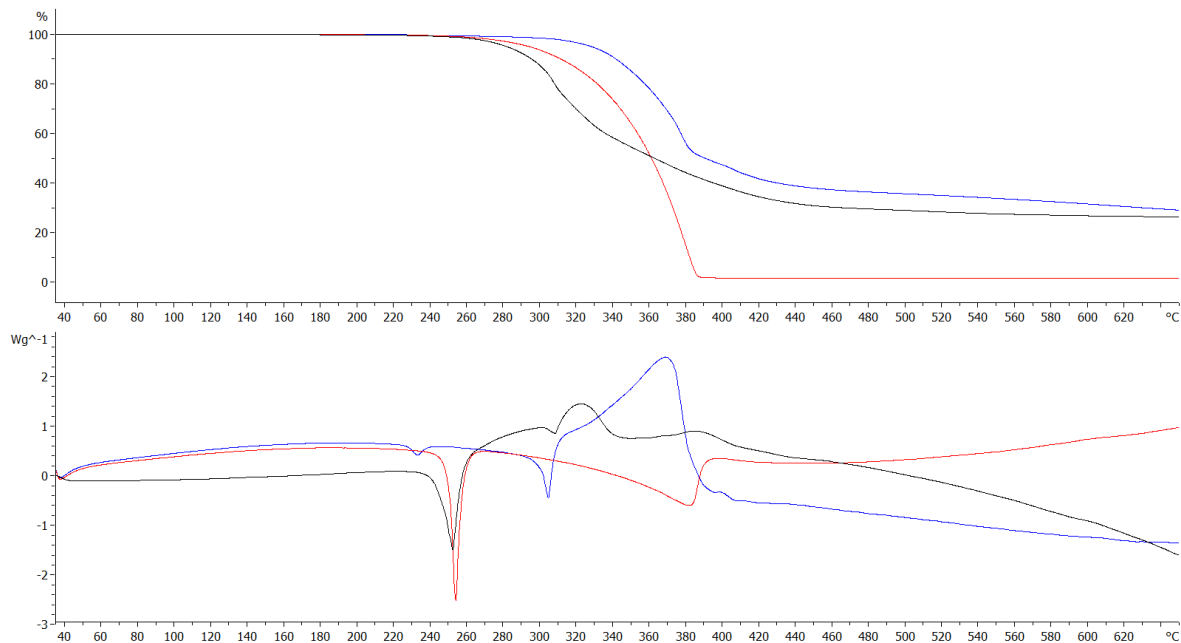


Abbildung 14: Simultane TGA/DSC von FR 300 (blau), PCO 900 (rot) und einer Mischung von FR 300 und PCO 900 im Verhältnis 2:5 (schwarz).

In Abbildung 14 sind die Ergebnisse der simultanen TGA/DSC Messungen der Reinsubstanzen FR 300 (blau), PCO 900 (rot) und einer Mischung aus FR 300 und PCO 900 (schwarz) im Verhältnis 2:5 dargestellt. Die DSC Untersuchung von PCO 900 zeigt einen Schmelzpeak bei 250 °C. Dieser Peak ist auch im Gemisch aus FR 300 und PCO 900 sichtbar. Im Zersetzungsbereich von FR 300 wird bei 304 °C ein endothermer Peak detektiert. Auch dieser Peak ist in der Mischung von PCO 900 und FR 300 wiederzufinden. Der Verlauf oberhalb dieser Temperatur weicht jedoch von denen der Einzelsubstanzen ab.

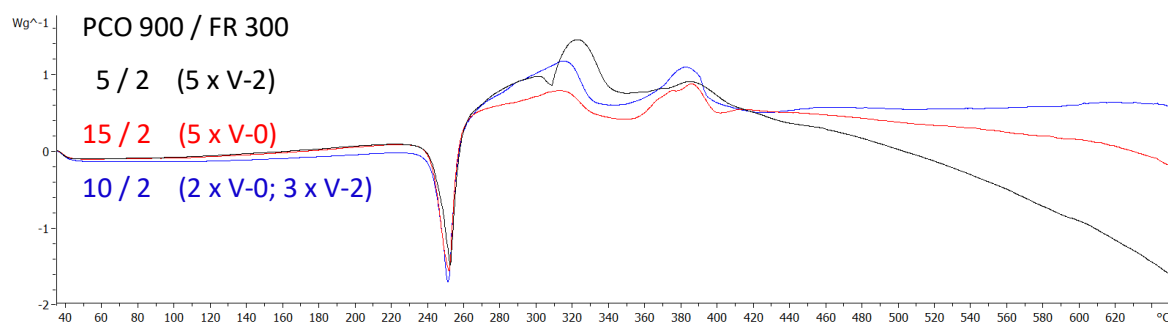


Abbildung 15: Ergebnisse der simultanen TGA/DSC Messung der unterschiedlichen Mischungen aus FR 300 und PCO 900. Mit den Zusammensetzungen von 2 % FR 300 und 5 % PCO 900 (schwarz), 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 (rot) sowie 2 % FR 300 und 10 % PCO 900 (blau).

Alle drei Kurven zeigen den zu erwartenden endothermen Schmelzpeak von PCO 900 bei 250 °C. Für den folgenden Bereich haben die Kurven einen vergleichbaren Verlauf. Die Mischung mit dem Verhältnis 5:2 (schwarz) enthält den prozentual größten Anteil an FR 300. Aus diesem Grund kann man den endothermen Peak bei 304 °C für diese Mischung noch deutlich erkennen. Die Mischungen mit dem Verhältnis von 10:2 (blau) zeigt noch einen ähnlichen Verlauf, der durch FR 300 verursachte

endotherme Peak bei 304 °C ist jedoch nicht mehr sichtbar. Die Mischungen mit den Anteilen 15:2 (rot) liefern insgesamt den flachsten Verlauf. Werden diese Mischungen in das verwendete Standard PP eingearbeitet, steigt die Güte der Klassifizierung bei der Brandprüfung mit kleiner werdenden Peakflächen. Dies entspricht auch einer geringeren Freisetzung von Energie.

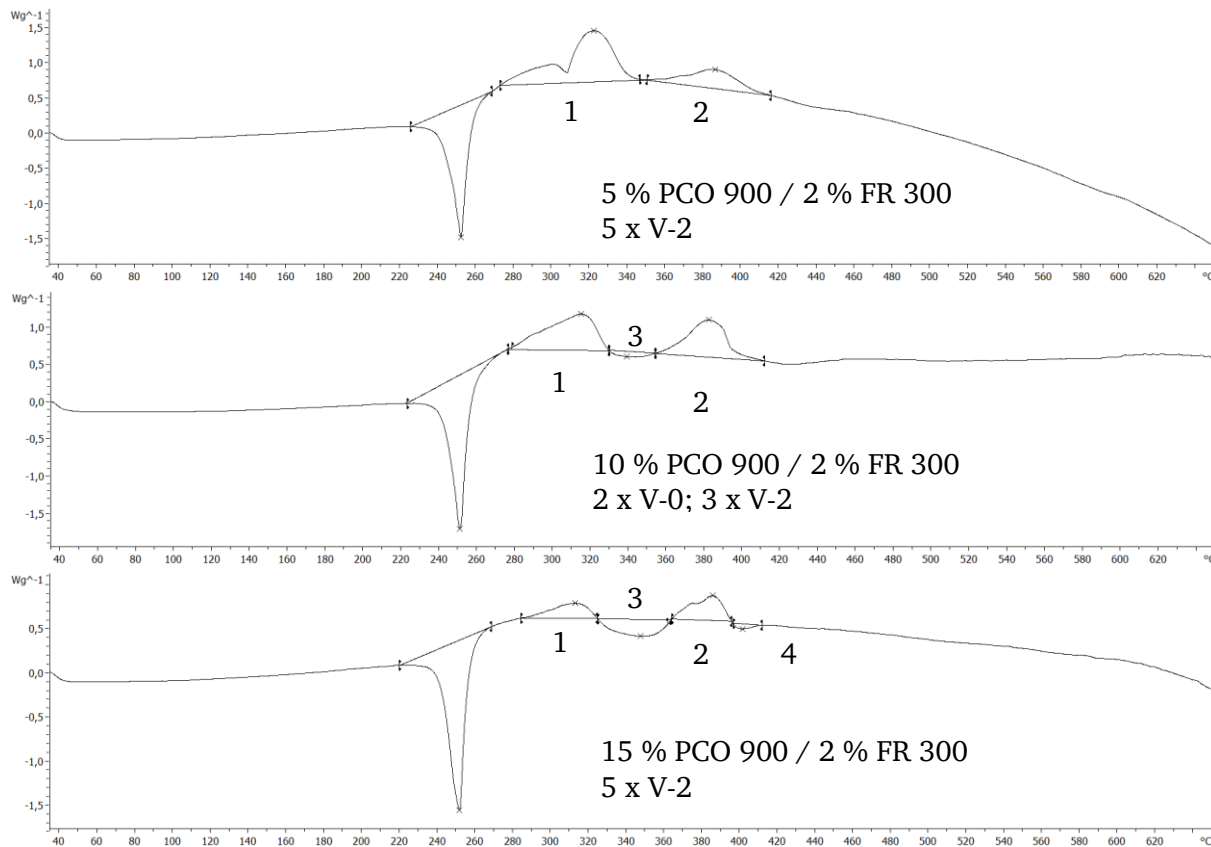


Abbildung 16: DSC Ergebnisse der simultanen TGA/DSC der Mischungen 5:2; 10:2; 15:2 von PCO 900 und FR 300.

In Abbildung 16 sind die DSC Kurven der unterschiedlichen Mischungen von PCO 900 und FR 300 noch einmal gezeigt. Um die frei werdende Energie zu beurteilen, werden die Ergebnisse auf die Masse normiert und Peakflächen bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Energien der Peakflächen der simultanen TGA/DSC Untersuchung der unterschiedlichen Mischungen von PCO 900 und FR 300, mit den jeweiligen der Ergebnissen der UL-94 Prüfungen.

Mischungsverhältnis PCO 900:FR300	1	2	3	4	UL-94 Klassifizierung
5 : 2	134,5 J/g	49,9 J/g	-	-	5 x V-2
10 : 2	87,8 J/g	72,1 J/g	-7,1 J/g	-	3 x V-2 2 x V-0
15 : 2	22,5 J/g	31,5 J/g	-31,8 J/g	-3,1 J/g	5 x V-0

Bei der Zersetzung der Mischung 5:2, von PCO 900 und FR 300, werden 184,4 J/g freigesetzt. Diese Mischung erreicht in einem PP-Compound fünfmal die V-2 Klassifizierung. Das Mischungsverhältnis 10:2 resultiert in 152,8 J/g, damit setzt diese Mischung weniger Energie frei als die Mischung mit dem

Verhältnis 5:2. Bei der Brandprüfung erreicht ein PP-Compound mit dieser Beladung dreimal eine V-0 und zweimal eine V-2 Klassifizierung. Damit haben sich die brandhemmenden Eigenschaften mit der geringeren frei werdenden Energie verbessert. Die Mischung mit dem Verhältnis 15:2 gibt lediglich eine Energie von 19,1 J/g ab. Demnach gibt diese Mischung die geringste Energie frei.

Anhand dieser Untersuchung verfestigt sich das Bild, dass die Ergebnisse der UL-94 Prüfung von den Mischungsverhältnissen der Synergisten abhängig sind. Das Mischungsverhältnis 15:2 erreicht im PP-Compound fünfmal die Klassifizierung V-0. Gleichzeitig gibt diese Mischung die geringste Energie frei. Nach diesen Messungen ließe sich ein Zusammenhang mit der entstehenden Energie und der zu erreichenden UL-94 Klassifizierung feststellen. Das Fazit, das sich daraus schließen lässt, ist, dass je geringer die frei werdende Energie unter thermischer Belastung, desto besser das Brandschutzergebnis für dieses System.

Die Tatsache, dass je nach Mischungsverhältnis unterschiedliche Flamschutzergebnisse erhalten werden, die mit unterschiedlichen Rückständen und Abbauverhalten sowie einer veränderten Energiefreisetzung einhergehen, bekräftigt die Annahme, dass es sich nicht um eine reine Addition von Effekten handelt. Viel mehr kann davon ausgegangen werden, dass es sich um einen Synergismus handelt. Obwohl in den vorangegangenen Versuchen festgestellt wurde, dass ab einer Temperatur von etwa 270 °C ein Effekt im Abbauverhalten und der frei werdenden Energie zu sehen ist, bleibt offen, was in diesem Temperaturbereich passiert. Da bei PP laut Literatur im Temperaturbereich von 300 °C die Gewichtsabnahme unter thermischer Belastung einsetzt, fallen diese beiden Ereignisse auf einen ähnlichen Zeitpunkt. Zur näheren Betrachtung werden im nächsten Abschnitt Temperversuche durchgeführt und mittels NMR untersucht. Dies soll zeigen, was in diesem Temperaturbereich mit den Substanzen passiert.

5.3. Beobachtung getemperter Proben mittels NMR-Spektroskopie

In den vorangegangenen Untersuchungen kann ein Effekt im Temperaturabbau und der frei werdenden Energie ab 270 °C gesehen werden. Bei thermogravimetrischen Untersuchungen kommt es zum Masseverlust und in den simultanen TGA/DSC Untersuchungen sieht man in diesem Bereich Veränderungen in der DSC Messung. Um zu sehen, was mit den Synergisten in diesem Temperaturbereich passiert, werden im Folgenden die Substanzen PCO 900 und FR 300 gemischt, in NMR-Probenröhrchen gegeben und für je drei Minuten bei unterschiedlichen Temperaturen getempert. Dabei sind die Röhrchen unverschlossen und entgegen der vorangegangenen Untersuchungen nicht unter Stickstoffatmosphäre gemessen, sondern der Raumluft ausgesetzt. Begonnen wird bei einer Temperatur von 250 °C, die bis hinauf zu 350 °C gesteigert wird. Es wird zunächst in zehn Grad-Schritten und oberhalb von 300 °C in größeren Schritten gemessen. Anschließend werden die Rückstände in deuteriertem DMSO gelöst und mittels Magnetresonanzspektroskopie untersucht. Um die Veränderungen der Spektren im Verlauf des Temperprozesses bewerten zu können, untersucht man zunächst die unbehandelten Ausgangssubstanzen, sowie Mischungen mittels ¹H-NMR. Für die Mischung wird ein Mischungsverhältnis von zwei Teilen FR 300 und acht Teilen PCO 900 gewählt. Dieses Verhältnis erreicht im Standard-PP eine UL-94 V-0 Klassifizierung und sollte demnach mögliche Effekte in den Spektren sichtbar machen.

In Abbildung 17 ist das ¹H-NMR-Spektrum von FR 300 unter normalen Bedingungen ohne Vorbehandlung zu sehen. Die Protonen der Position 3 erscheinen in Form eines Singulets bei einer Verschiebung von 9,10 ppm und die Protonen der Positionen 1 und 2 ergeben ein Multiplett bei einer Verschiebung von 8,03 ppm. Die Peakflächen entsprechen dem zu erwartenden Flächenverhältnis von eins zu vier.

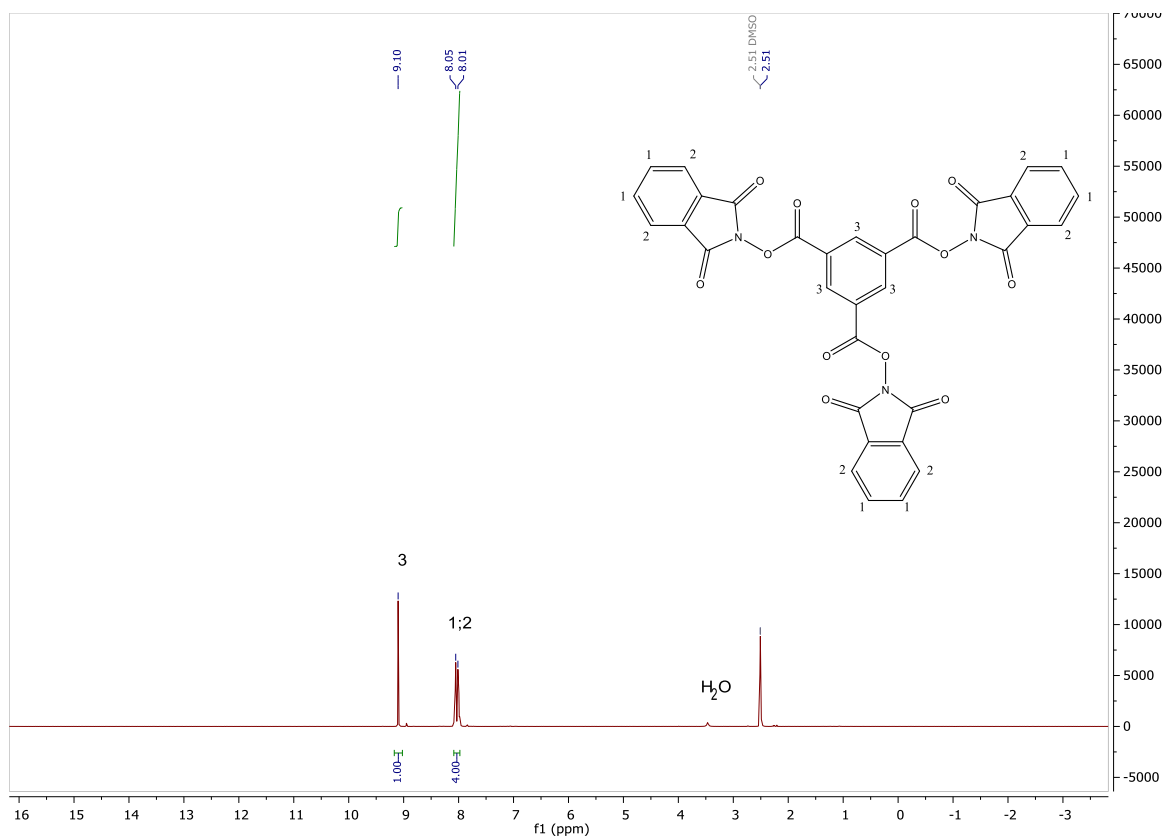


Abbildung 17: ^1H -NMR von FR 300 in DMSO bei 300 MHz.

Das ^1H -NMR-Spektrum von PCO 900 ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Signale der CH_3 -Gruppen sind mit einer Verschiebung von 1,61 ppm abgebildet. Zusätzlich sind die Signale der CH_2 -Gruppen mit einer Verschiebung von 4,22 ppm zu sehen. Das Molekül besitzt vier äquivalente CH_2 -Gruppen und zwei identische CH_3 -Gruppen. Demnach ergibt sich ein Verhältnis der Peakflächen von acht zu sechs Protonen, welches im Diagramm wiederzufinden ist.

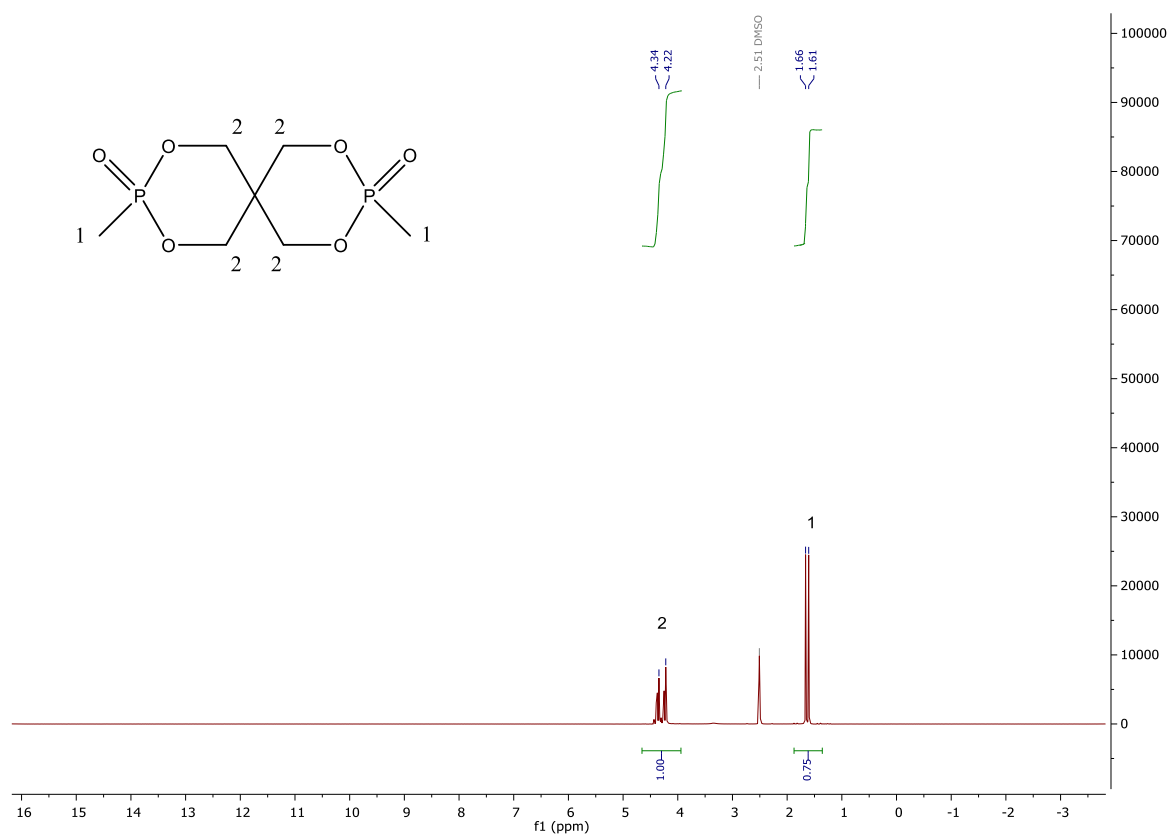


Abbildung 18: ^1H -NMR von PCO 900 in DMSO bei 300 MHz.

In Abbildung 19 ist das ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung von FR 300 und PCO 900 im Verhältnis zwei zu acht dargestellt. Die Signale von PCO 900 werden hier farblich blau und die durch FR 300 verursachten Signale farblich grün markiert.

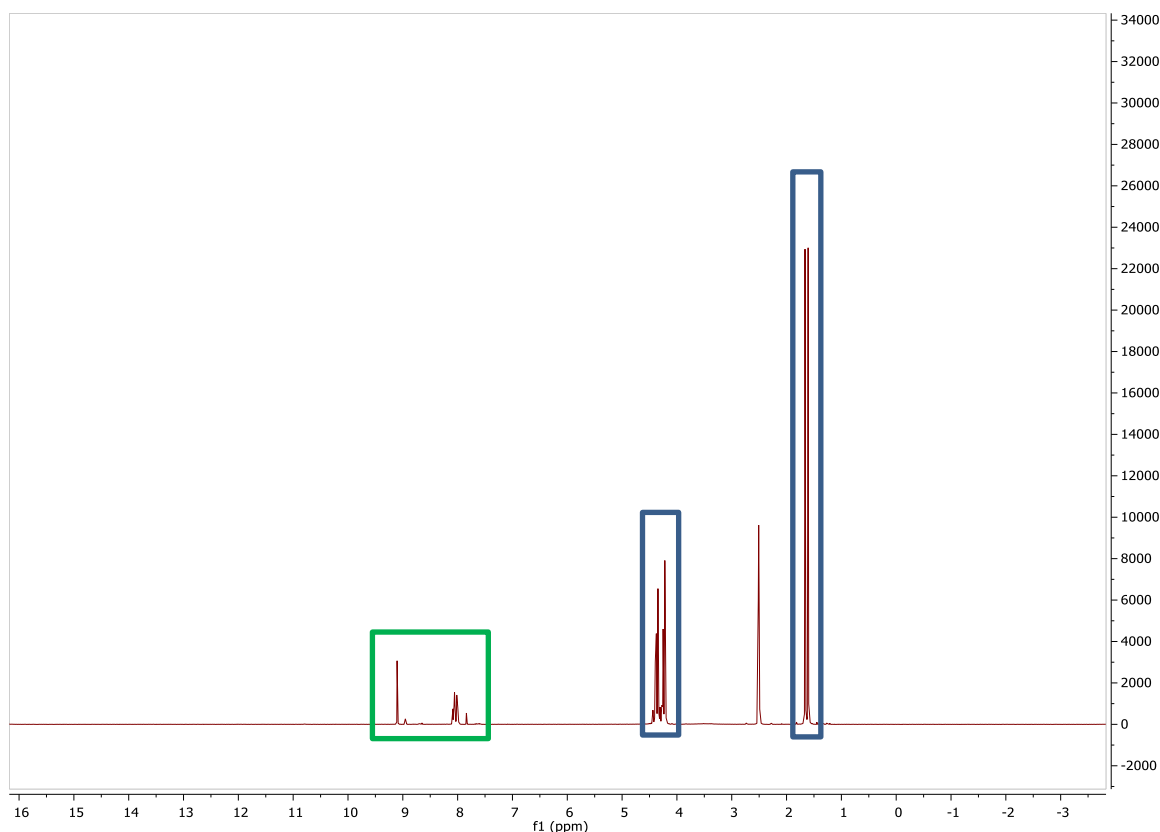


Abbildung 19: ^1H -NMR der Mischung FR 300 und PCO 900 im Verhältnis 2:8 in DMSO bei 300 MHz.

In Abbildung 20 werden die Ergebnisse der Messungen nach dreiminütigem Tempern gezeigt. Hierbei fällt auf, dass nach der thermischen Belastung, die, durch die Protonen eins und zwei des Moleküls FR 300 verursachten Signale abnehmen. Dafür entsteht ein neues Signal bei 7,84 ppm, das durch die Protonen im Aromaten abgetrennter Phthalimideinheiten verursacht wird, bzw. von di- oder monosubstituierten Derivaten des FR 300 Moleküls. Durch diese entstehen auch die neuen Signale zwischen 8,65 und 9,65 ppm. Die Phthalimidgruppen des FR 300 scheinen sich unter thermischer Belastung abzuspalten. Dies korreliert mit der Theorie des Zerfalls der Radikalgeneratoren. Mit steigender Temperatur im Tempervorgang kommt es zu einer Zunahme des Signals bei 7,84 ppm. Demnach zerfällt das Molekül mit steigender Temperatur, bei gleichbleibender Belastungsdauer, schneller (siehe Abbildung 20).

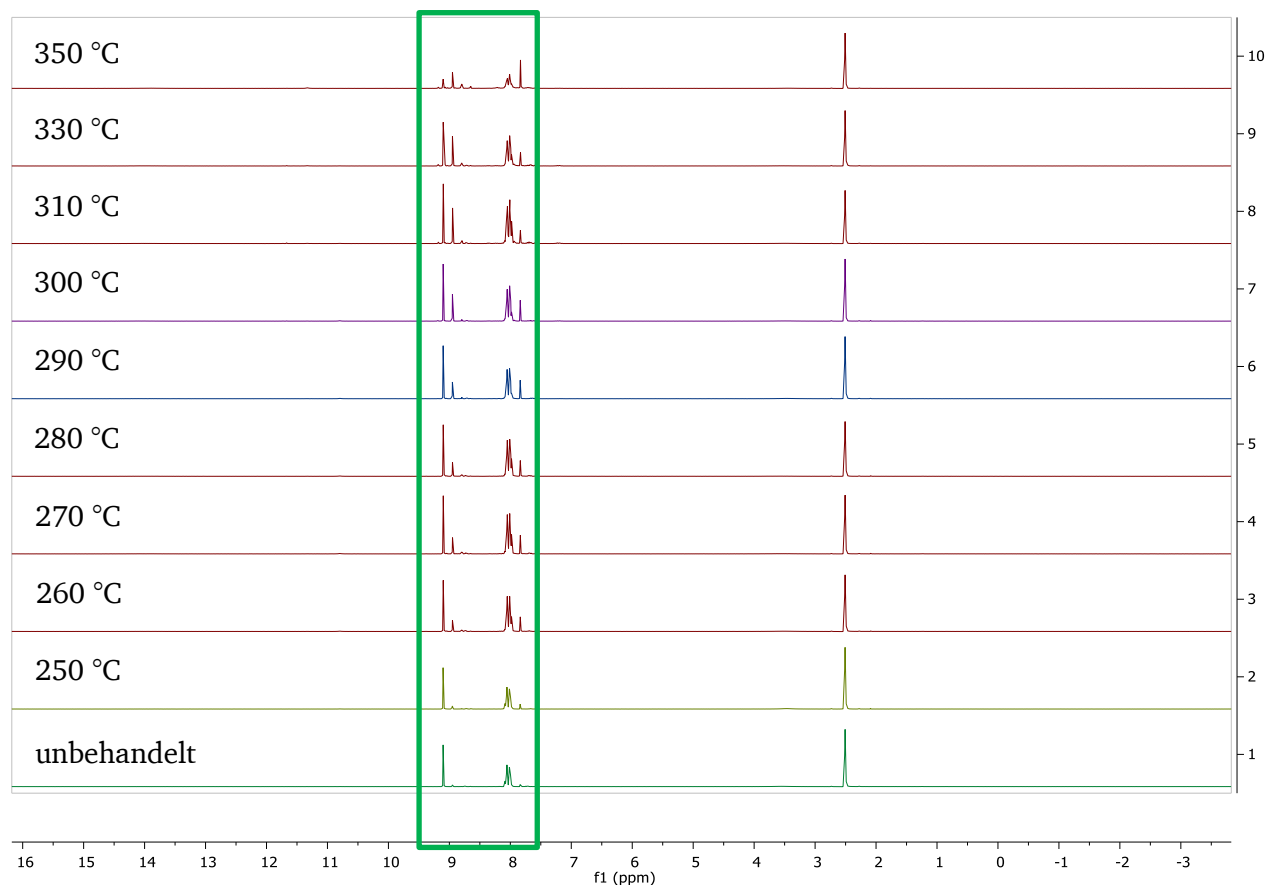


Abbildung 20: ^1H -NMR-Spektren von FR 300 in unbehandeltem Zustand und nach drei minütigem Tempern bei 250; 260; 270; 280; 290; 300; 310; 330 und 350 °C bei 300 MHz.

Daraus folgernd ist der für diese Betrachtung aussagekräftige Bereich zwischen 7,5 und 9,5 ppm, da hier die Zerfallsprodukte des Radikalgenerators FR 300 sichtbar werden. Dieser Bereich wird in Abbildung 21 noch einmal vergrößert dargestellt.

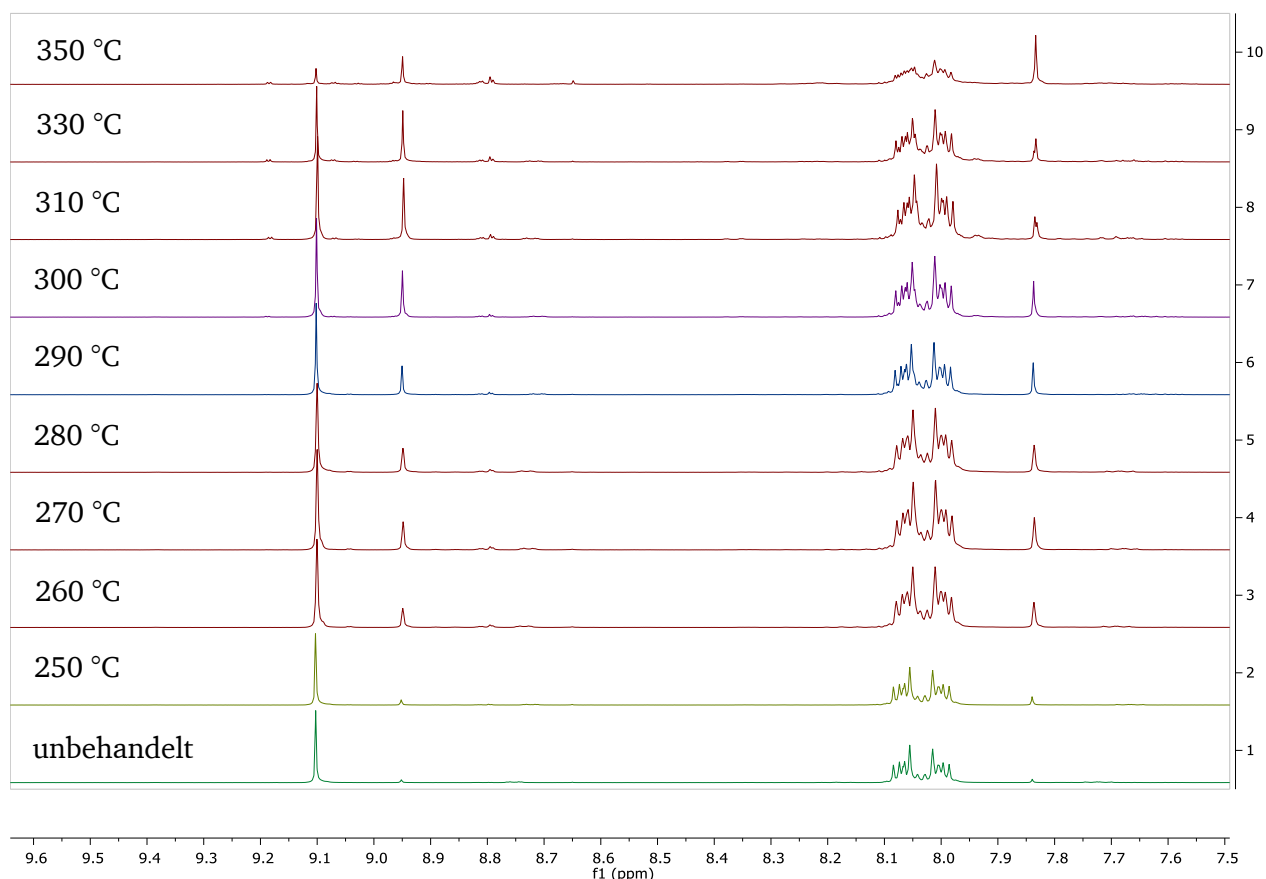


Abbildung 21: Vergrößerung der ^1H -NMR-Spektren von FR 300 in unbehandeltem Zustand und nach dreiminütigem Tempern bei 250; 260; 270; 280; 290; 300; 310; 330 und 350 °C bei 300 MHz.

In Abbildung 117 werden die ^1H -NMR-Spektren von PCO 900 vor und nach dreiminütigem Tempern gezeigt. Hierbei fällt auf, dass der Tempervorgang im angewandten Temperaturbereich auf die Struktur von PCO 900 keinen Einfluss hat, da in den Spektren keine Verschiebung der Peaks sichtbar ist. Die Untersuchungen der thermogravimetrischen Analyse zeigen jedoch einen Masseverlust ab 250 °C, sowie einen Peak in den DSC Messungen zwischen 250 und 260 °C. Dieser scheint jedoch nicht mit einer Änderung der Molekülstruktur einherzugehen, weswegen man einen Übergang der Substanz in die Gasphase vermuten kann. In Abbildung 118 wird das ^{31}P -NMR-Spektrum von PCO 900 vor und nach dem Tempern gezeigt. Hier sind, wie auch im zuvor gezeigten ^1H -NMR-Spektrum, keine Veränderungen der chemischen Struktur zu sehen, was die These des Übergangs der Substanz in die Gasphase weiter bestätigt.

Im Folgenden werden die Signale, die durch FR 300 und seine Abbauprodukte während der thermischen Belastung entstehen, verglichen. Dabei wird beobachtet, ob es Unterschiede im Abbauverhalten oder der Geschwindigkeit gibt, sobald man die zwei Substanzen gemeinsam erhitzt. Dazu werden die Signale im Bereich zwischen 7,6 und 9,6 ppm vergrößert betrachtet und mit den Peakflächen des Multipletts bei 8,04 ppm, verursacht durch Phthalimideinheiten des FR 300 (siehe Abbildung 17), und dem Singulett bei 7,84 ppm, das durch Abbaufragmente des FR 300 entsteht, verglichen (siehe Abbildung 22, Abbildung 23). Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum der Mischungen wird betrachtet. Dabei zeigt sich wieder, dass es am Phosphor-Signal des PCO 900 zu keiner Änderung der Verschiebung der Signale kommt und somit eine Veränderung der Molekülstruktur nicht anzunehmen ist. Die Signale des PCO 900 im ^1H -NMR-Spektrum lassen dies ebenfalls annehmen (siehe Abbildung 119).

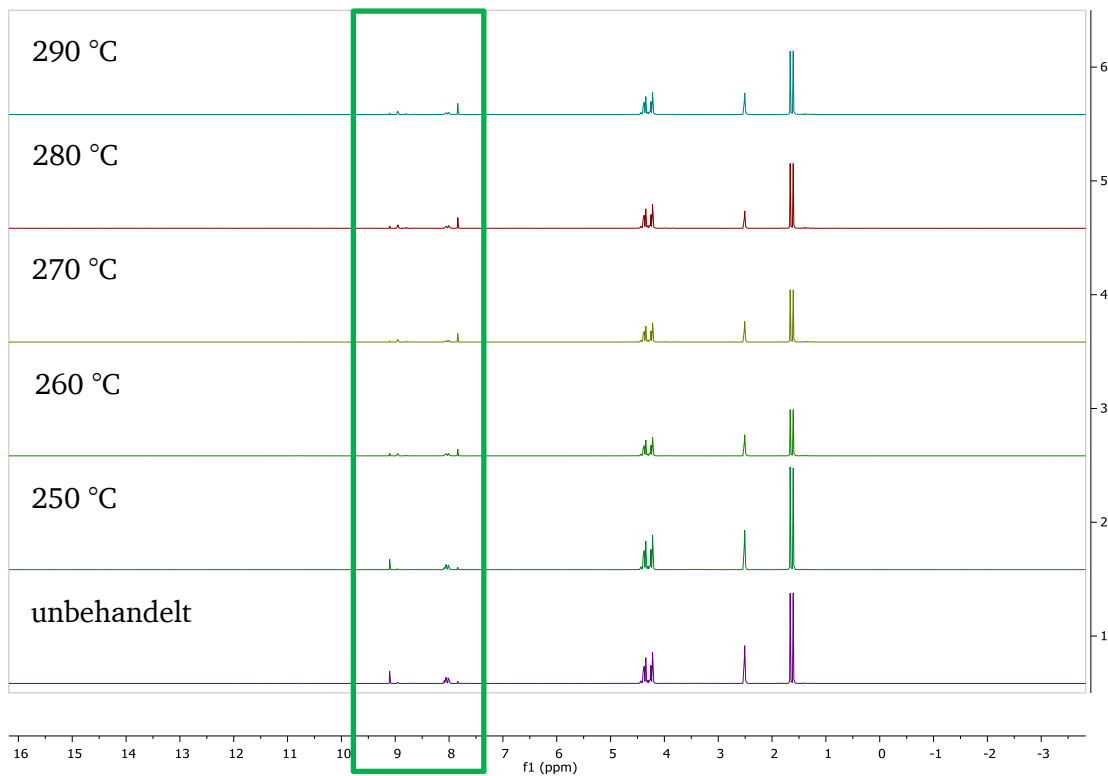


Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektren einer Mischung von FR 300 und PCO 900 in einem Verhältnis 2:8 im unbehandelten Zustand und nach dreiminütigem Tempern MHz.

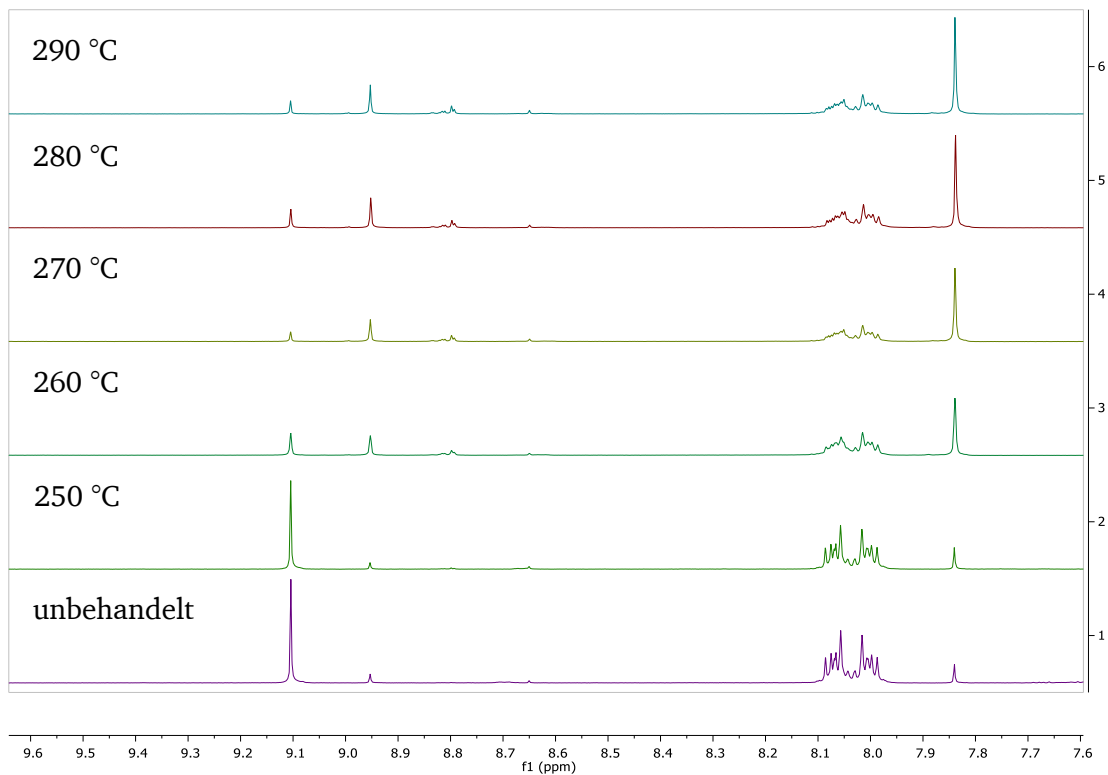


Abbildung 23: Vergrößerte ^1H -NMR-Spektren einer Mischung von FR 300 und PCO 900 in einem Verhältnis 2:8 im unbehandelten Zustand und nach dreiminütigem Tempern im Bereich von 7,6 bis 9,6 ppm bei 300 MHz.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Zersetzung von FR 300 sowie der Mischung aus FR 300 und PCO 900 abzubilden, werden die Ergebnisse der ¹H-NMR-Spektren der getemperten Proben von FR 300, sowie deren Mischungen mit PCO 900 in Abbildung 120 gegenüber gestellt. Die Flächenverhältnisse des Ausgangsstoffs und der Abbaustoffe sind auf die Fläche des Multipletts bei 8,04 ppm normiert und in Tabelle 5 aufgeführt. Betrachtet man den Zerfall von FR 300, so nimmt dieser mit steigender Temperatur nur minimal zu. Die normierte Peakfläche des Zerfallsprodukts steigt von 250 °C mit 0,04 bis auf 0,08 bei 290 °C an. Im Vergleich dazu wird der Zerfall von FR 300 in Gegenwart von PCO 900 erheblich gesteigert. Bei einer Behandlung mit 250 °C ist nur ein geringer Unterschied der Peakflächen feststellbar. Für FR 300 entsteht hier eine Peakfläche von 0,04 während für die Mischung eine Fläche von 0,06 entsteht. Ab einer Temperatur von 260 °C ist hier jedoch ein deutlicher Unterschied sichtbar. FR 300 zeigt hierfür eine Peakfläche von 0,07 und für die Mischung eine Peakfläche von 0,32, was einer Beschleunigung um mehr als das Vierfache entspricht. Ab einer Temperatur von 270 °C steigt dieser Unterschied zwischen der Peakfläche der reinen Substanz und der Kombination aus FR 300 und PCO 900 noch weiter an. Hier steht eine Peakfläche von 0,07 für die Einzelsubstanz einer Peakfläche von 0,52 für die Mischung aus FR 300 und PCO 900 gegenüber, was einer Beschleunigung um das mehr als Siebenfache entspricht. Demnach ist ein beschleunigter Zerfall für die Kombination von FR 300 und PCO 900 festzustellen. Das Optimum wird ab einer Temperatur von 270 °C erreicht. Dies entspricht der Temperatur, die man in den DSC Messungen bereits als reaktiven Bereich identifiziert hat. In den Untersuchungen mittels thermogravimetrischer Analyse ist für diesen Temperaturbereich ein früherer Masseabbau sichtbar, der mit einer verbesserten FlammSchutzwirkung einhergeht. Diese Informationen lassen vermuten, dass die Kombination von FR 300 und PCO 900 in einem geeigneten Verhältnis durch einen beschleunigten Abbau der Komponente FR 300, und einer damit einhergehenden gesteigerten Radikalbildung, die FlammSchutzwirkung positiv beeinflusst.

Tabelle 5: Peakflächenverhältnisse der ¹H-NMR-Spektren der unbehandelten sowie dreiminütig getemperten Proben von FR 300 sowie der Mischung aus FR 300 und PCO 900 im Verhältnis 2:8.

Temperatur	FR 300	FR 300/PCO 900
RT	1,00 : 0,00	1,00 : 0,04
250 °C	1,00 : 0,04	1,00 : 0,06
260 °C	1,00 : 0,07	1,00 : 0,32
270 °C	1,00 : 0,07	1,00 : 0,52
280 °C	1,00 : 0,08	1,00 : 0,47
290 °C	1,00 : 0,08	1,00 : 0,51

Nach der Annahme, dass FR 300 als radikalgenerierendes FlammSchuttmittel agiert, erhöht der beschleunigte Zerfall in Kombination mit PCO 900 die Effizienz des FlammSchuttmittels durch die beschleunigte Radikalbildung. So entsteht in der Kombination aus FR 300 und PCO 900 eine bis zu sechsmal größere Peakfläche im Verhältnis zur Peakfläche der Einzelsubstanzen. Durch diese vermehrte Bildung von Radikalen kommt es zu dem in Absatz 3.3 beschriebenen beschleunigten Abbau des Polymers, was zum beschleunigten Abtropfen und dem Verlöschen der Flamme führt, da der Flamme auf diese Weise das Brandmaterial entzogen wird.

Um weitere Aussagen über Zerfall, Zerfallsprodukte oder mögliche Mechanismen treffen zu können, werden Pyrolyse-GC/MS Untersuchungen der Substanzen für sich sowie der Compounds mit unterschiedlichen Beladungen der Substanzen durchgeführt.

5.4. Untersuchung mittels Py-GC/MS

In den vorangegangenen Versuchen konnte ein Zusammenhang zwischen Abbauverhalten, dem Entstehen von Abbauprodukten, den eingesetzten Substanzen FR 300 und PCO 900 unter thermischer Belastung, und den resultierenden Flammgeschutzeigenschaften gezeigt werden. Um nähere Informationen über die thermische Zersetzung der Substanzen FR 300 und PCO 900 sowie deren Mischungen und Compounds mit unterschiedlichen Beladungen zu erhalten, werden diese im Folgenden mittels Pyrolyse-GC/MS betrachtet. Die Messungen erfolgen gemäß der in 7.5.6 aufgeführten Parameter. Die Pyrolyse der Py-GC/MS Messung erfolgt bei 550 °C und 650 °C. Dies soll Erkenntnisse über die Vorgänge während des Brands liefern. Die Ergebnisse des Abschnitts 5.3 müssten sich in dieser Analysemethoden widerspiegeln. Als Trägergas wird Helium verwendet. Analog zu den vorangegangenen Versuchen analysiert man zunächst die Einzelsubstanzen, um sie im Anschluss mit der Mischung aus FR 300 und PCO 900 in einem Verhältnis von zwei zu acht zu vergleichen. In Abbildung 24 ist das Pyrogramm von PCO 900 abgebildet. Mit einer Retentionszeit von 20,345 – 21,980 erhält man nur ein Signal für diese Substanz. Das zugehörige Massenspektrum wird in Abbildung 25 mit einem um das Fünffache vergrößerten Bereich zwischen 170 und 270 m/z, gezeigt. Die Signale können dem Ausgangsmolekül PCO 900 zugeordnet werden. Demnach hat sich das Molekül unter der thermischen Belastung von 550 °C nicht verändert und gelangt unzersetzt in die Gasphase. Diese Ergebnisse passen zu einer flammhemmenden Wirkung durch Gasphasenaktivität.

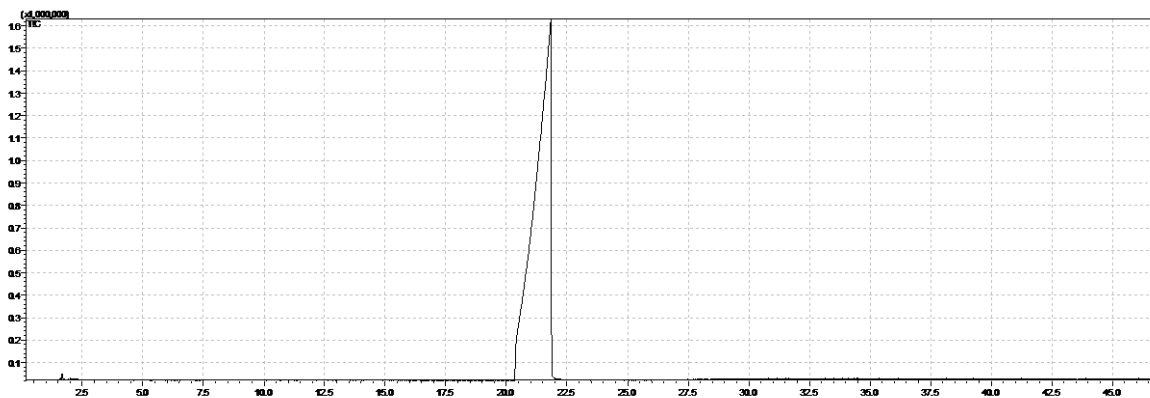


Abbildung 24: Pyrogramm von PCO 900 bei 550 °C.

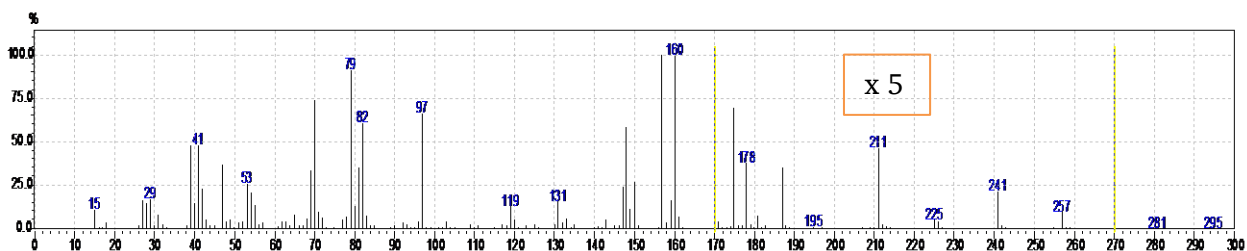


Abbildung 25: Massenspektrum des Pyrogramms bei einer Retentionszeit von 20,345 – 21,980. Die Signale zwischen 270 und 170 m/z sind fünfmal vergrößert.

Um bewerten zu können, ob es im Falle eines Brandes mit höheren Temperaturen zu anderen Effekten kommt, erfolgt eine erneute Messung der Substanz mit einer erhöhten Temperatur von 650 °C. In Abbildung 26 ist das Pyrogramm von PCO 900 bei 550 °C (schwarz) und bei 650 °C (pink) abgebildet. Für beide Messungen werden die gleichen Ergebnisse erhalten. Sie liefern bei gleichen Retentionszeiten identische Massenspektren. Das Spektrum ist anhand von Daten aus der Literatur als

Spiromethylphosphonat (PCO 900) zu identifizieren.^[148] Demnach geht PCO 900 auch bei 650 °C unzerlegt in die Gasphase über. Diese Beobachtung deckt sich mit den Beobachtungen der NMR-Versuche aus Abschnitt 5.3, in denen im ¹H-NMR- und im ³¹P-NMR-Spektrum auch nach dreiminütigen Tempern keine veränderte Lage der Signale vorhanden ist.

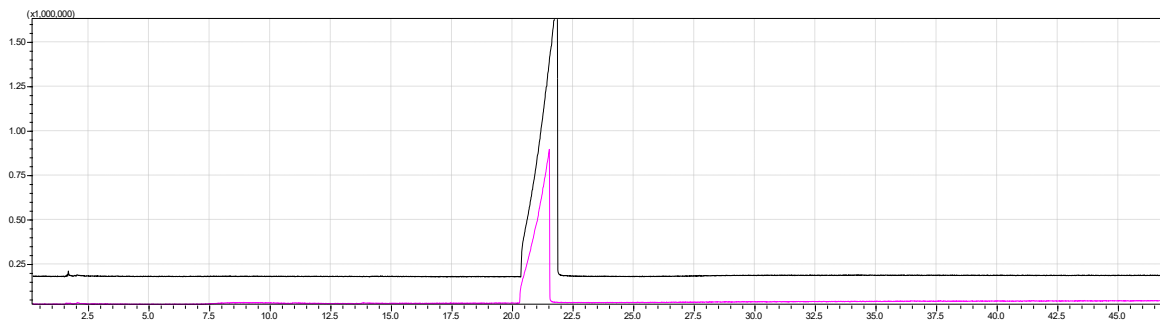


Abbildung 26: Pyrogramm von PCO 900 bei 550 °C (schwarz) und bei 650 °C (pink).

FR 300 wird ebenfalls bei 550 °C pyrolysiert und vermessen (Abbildung 27). Hierfür werden zwei Signale erhalten. Dabei hat Signal eins eine Retentionszeit von 1,585 bis 1,645 und Signal zwei eine Retentionszeit von 13,505 bis 13,750.

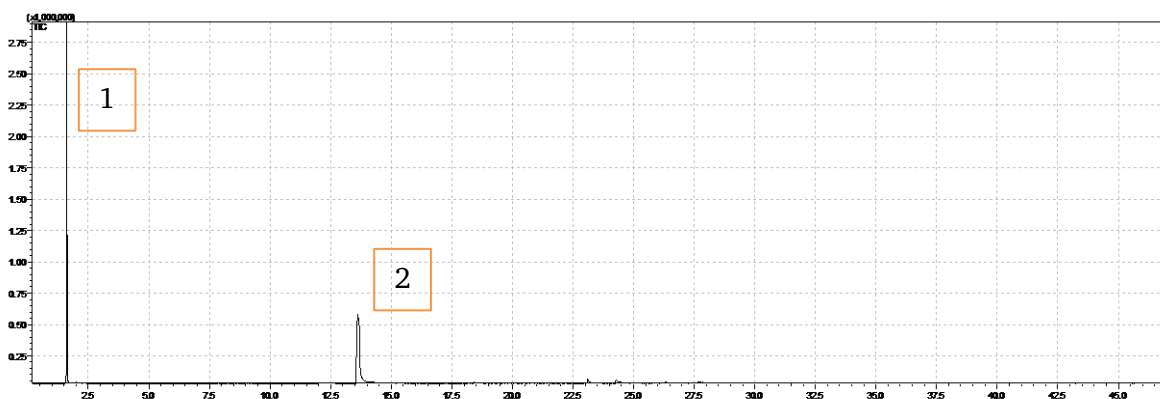


Abbildung 27: Pyrogramm von FR 300 bei 550 °C

Das Massenspektrum des Signals der Retentionszeit 1,585 bis 1,645 ist in Abbildung 28 dargestellt. Dieses Spektrum ist dem Abbauprodukt CO₂ zuzuordnen, was durch das Vergleichsspektrum in Abbildung 29 gezeigt wird.

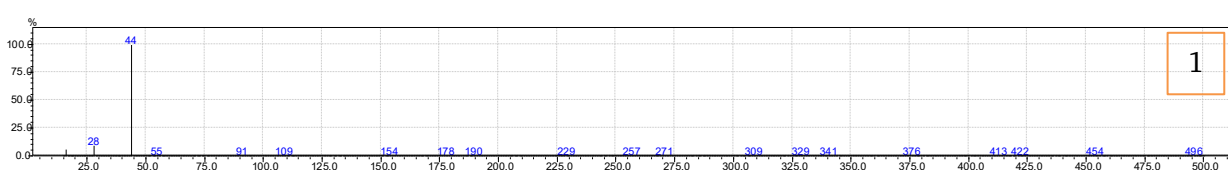


Abbildung 28: Massenspektrum des Signals bei einer Retentionszeit von 1,585 bis 1,645 von FR 300 nach Pyrolyse bei 550 °C.

CO₂ entsteht durch die Decarboxylierung des Alkoxyradikals^[149], was bei der Betrachtung des zweiten Signals bestätigt wird.

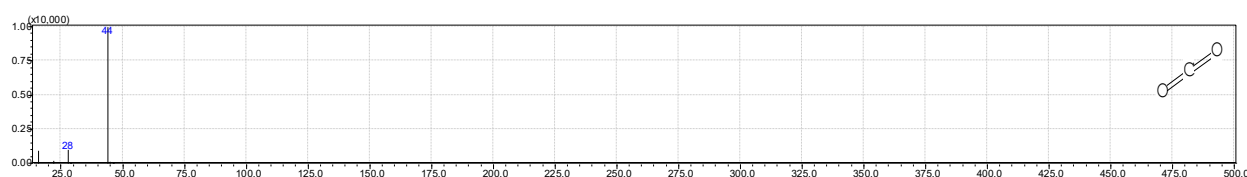


Abbildung 29: Vergleichsmassenspektrum aus der Datenbank von CO₂.

In Abbildung 30 wird das Massenspektrum des zweiten Signals bei einer Retentionszeit von 13,505 bis 13,750 gezeigt. Dieses Signal kann Phthalimid zugeordnet werden. Das entsprechende Vergleichsspektrum ist in Abbildung 31 dargestellt. Das Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen der ¹H-NMR-Untersuchungen unter 5.3 überein. In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass FR 300 unter thermischer Belastung Phthalimid abspaltet. Die beiden Signale spiegeln demnach die Zersetzungsprodukte des Moleküls FR 300 unter thermischer Belastung wieder.

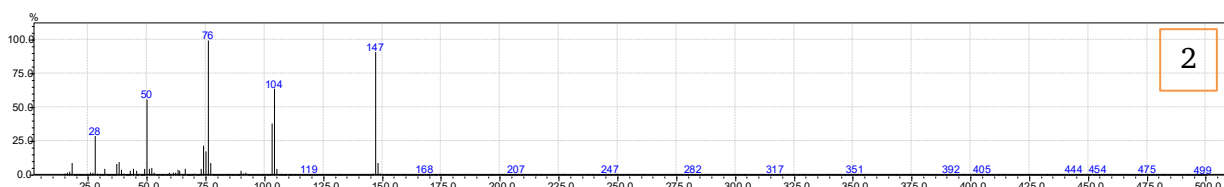


Abbildung 30: Massenspektrum des Signals bei einer Retentionszeit von 13,505 → 13,750 von FR 300 nach Pyrolyse bei 550 °C

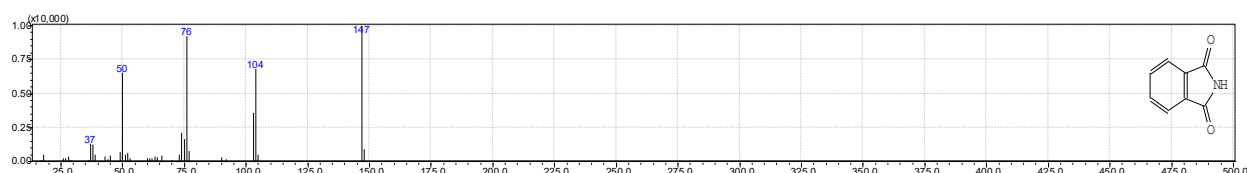


Abbildung 31: Vergleichsmassenspektrum von Phthalimid aus der Datenbank.

Um den Einfluss der Pyrolysetemperatur zu bewerten, wird die Messung von FR 300 bei einer Pyrolysetemperatur von 650 °C (pink) wiederholt. Das entsprechende Pyrogramm ist in Abbildung 32 dargestellt. Dieses Spektrum zeigt keine Veränderung der Retentionszeiten der Signale gegenüber dem Pyrogramm von 550 °C (schwarz). Daher scheint es auch unter höheren Temperaturen keine Veränderungen in den Zersetzungsprodukten zu geben. Auch dies stimmt mit den Ergebnissen der NMR-Untersuchung unter 5.3 überein, in der auch mit steigender Temperatur des Tempervorgangs keine weiteren Abbauprodukte sichtbar werden.



Abbildung 32: Pyrogramm von FR 300 bei 550 °C (schwarz) und bei 650 °C (pink).

In den Versuchen unter 5.3 wurde gezeigt, dass FR 300 in Gegenwart von PCO 900 schneller bzw. früher zerfällt und die Compounds mit einer Kombination aus FR 300 und PCO 900 eine bessere Flammenschutzwirkung aufweisen als Compounds, die jeweils nur eine Komponente enthalten. Aus diesem Grund wird die Mischung aus FR 300 und PCO 900, im Verhältnis zwei zu acht, ebenfalls mittels Py-GC/MS untersucht. Das daraus resultierende Pyrogramm ist in Abbildung 33 zu sehen. In dem Pyrogramm sind drei Signale sichtbar. Diese Signale können CO_2 und Phthalimid, den bereits bekannten Abbauprodukten von FR 300 und PCO 900 zugeordnet werden. Auch in Kombination mit FR300 geht PCO 900 in die Gasphase über, ohne sich zu zersetzen. Diese Ergebnisse stimmen ebenfalls mit den Ergebnissen der Untersuchungen mittels Magnetresonanzspektroskopie überein, in denen für PCO 900 weder im ^1H -NMR- noch im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Veränderung der Signale nach thermischer Belastung festgestellt werden konnte. Die Signale der Zersetzungsprodukte von FR 300 sind mit denen identisch, die bereits beim Vermessen der Einzelsubstanz bestimmt wurden.

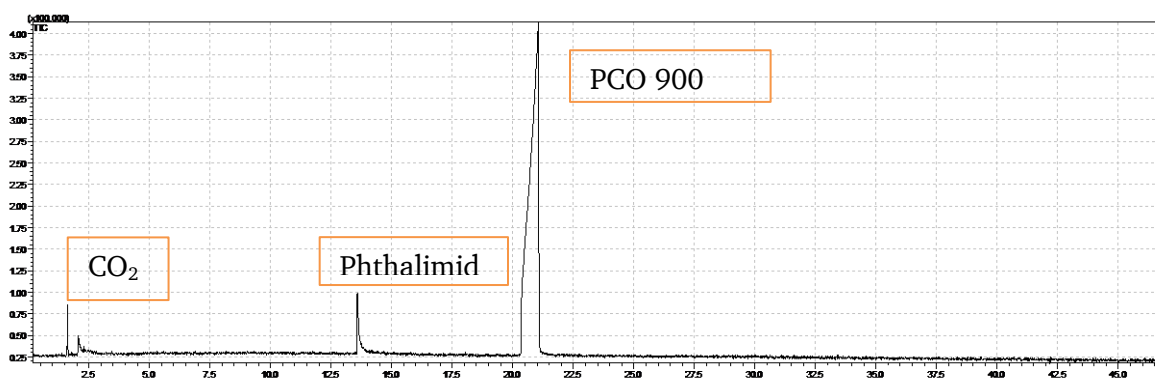


Abbildung 33: Pyrogramm der Mischung von FR 300 und PCO 900 im Verhältnis von zwei zu acht.

Da in den Versuchen der Magnetresonanzspektroskopie ein Unterschied in den Zersetzungsgeschwindigkeiten, in Abhängigkeit zur Temperatur, festgestellt werden konnte, wird auch die Mischung aus FR 300 und PCO 900 mit einer weiteren Temperatur untersucht. Bei den Ergebnissen der Messung (Abbildung 34) erhält man wieder die bekannten Signale, die dem unzersetzten PCO 900 und den Abbauprodukten von FR 300 entsprechen. Jedoch weisen die Signale der Zersetzungsprodukte von FR 300, in der Aufnahme nach der Pyrolyse mit der höheren Temperatur, eine höhere Intensität auf. Demnach entstehen unter gleichen Messbedingungen mehr Abbauprodukte von FR 300, wenn man PCO 900 und FR 300 gemeinsam pyrolysiert. Diese Beobachtung korreliert ebenfalls mit den bereits getroffenen Beobachtungen aus Abschnitt 5.3.

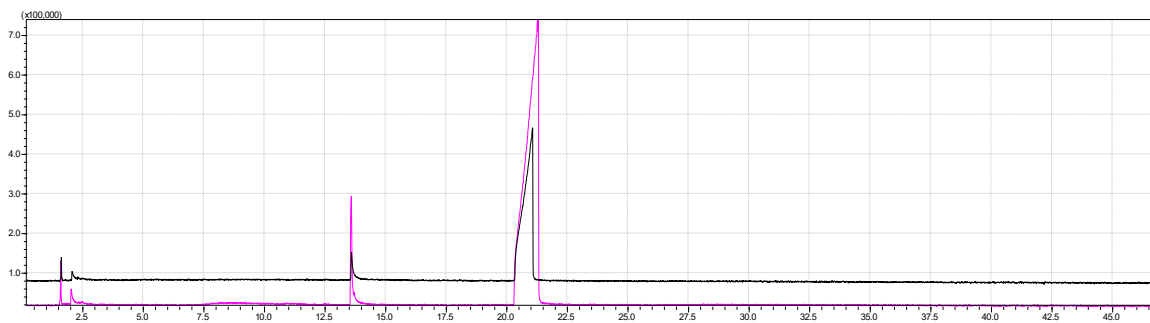


Abbildung 34: Pyrogramm einer Mischung von FR 300 und PCO 900 im Verhältnis zwei zu acht bei 550 °C (schwarz) und 650 °C (pink).

Im Anschluss wurde der Effekt der Substanzen im Polymer betrachtet. Um die Ergebnisse entsprechend bewerten zu können, werden das reine Polypropylen, Polypropylen mit acht Gewichtsprozent PCO 900 bzw. zwei Gewichtsprozent FR 300 und Polypropylen mit zwei Gewichtsprozent FR 300 und acht Gewichtsprozent PCO 900 pyrolysiert. PP zerfällt gemäß den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Mechanismen. Das entsprechende Pyrogramm wird in Abbildung 35 abgebildet. Der Bereich ab einer Retentionszeit von 12,5 Minuten ist in Abbildung 36 um das Siebenfache vergrößert worden. Die Signale der kurzen Retentionszeiten sind auf die kleinen Zersetzungsfragmente von PP zurückzuführen.

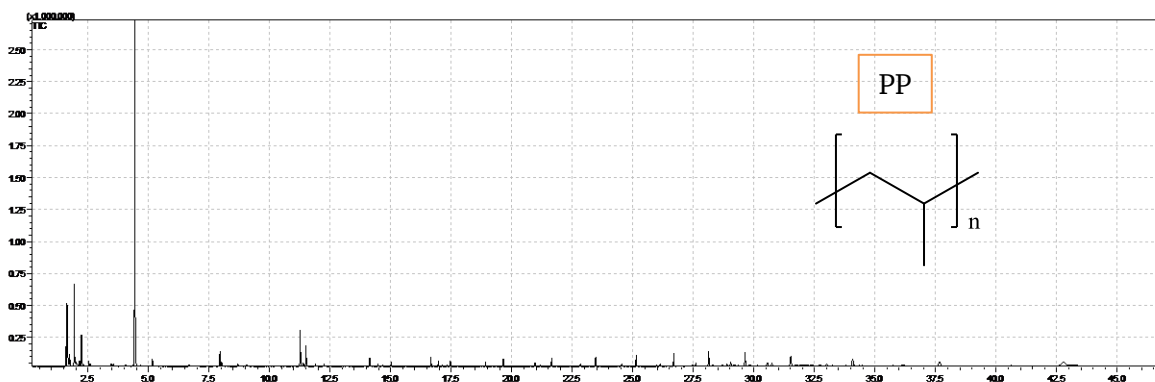


Abbildung 35: Pyrogramm von Polypropylen bei einer Pyrolysetemperatur von 550 °C.

In Bereichen mit einer Retentionszeit von 5 bis 15 Minuten kann man aufsteigend mit ihrer Länge Alkene finden, die durch Wasserstofftransfer und β -Abbau unter thermischer Belastung von Polypropylen entstehen. Es handelt sich dabei je nach Art des Abbaus um Trimere, Tetramere, Pentamere, Hexamere und Heptamere.^[150]

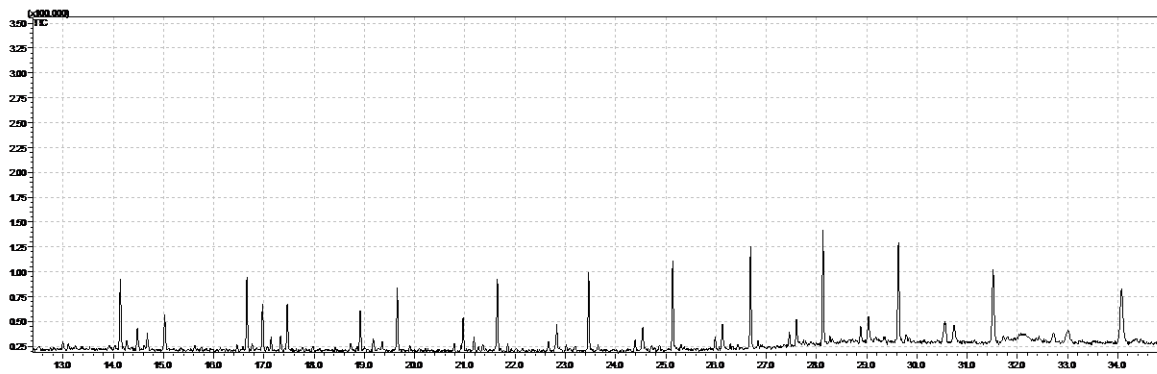


Abbildung 36: Retentionszeit 12,5 min um den Faktor 7 vergrößert.

Im nächsten Schritt wird ein Compound, bestehend aus dem bereits untersuchten PP und acht Gewichtsprozent PCO 900 (siehe Abbildung 37), vermessen. Das dabei entstehende Signal bei 20,5 Minuten ist PCO 900 zuzuordnen. Im Bereich der Abbauprodukte des Polymers sind Unterschiede zwischen den ausgewählten Proben sichtbar. Um diese genauer zu betrachten, vergrößert man den Bereich bis zu einer Retentionszeit von vier Minuten.

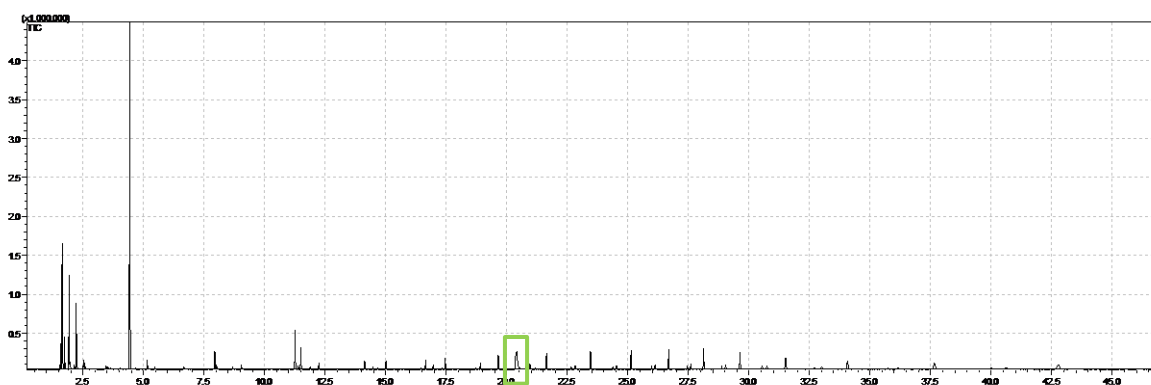


Abbildung 37: Pyrogramm von einem PP-Compound mit acht Gewichtsprozent PCO 900.

Bereits in Abbildung 37 ist sichtbar, dass die Signale im Bereich von einer Retentionszeit von 1,5 bis drei Minuten für das Compound mit acht Prozent PCO 900 ausgeprägtere Intensität aufweisen als die für reines PP. Diese sind in Abbildung 38 einander gegenübergestellt. Signal eins entsteht durch eine Verunreinigung durch Sauerstoff. Signal zwei wird durch Propen verursacht, Signal drei durch 2-Methyl-1-propen, Signal vier durch Pentan und Signal fünf durch 2-Methyl-1-penten. Diese Signale sind bereits im Spektrum von reinem PP sichtbar, fallen jedoch im Zusammenhang mit PCO 900 intensiver aus. Daraus kann geschlossen werden, dass mehr Abbauprodukte entstehen, sobald PCO 900 zugesetzt ist. Im UL 94 Test erreicht dieses Compound eine V-2 Klassifizierung.

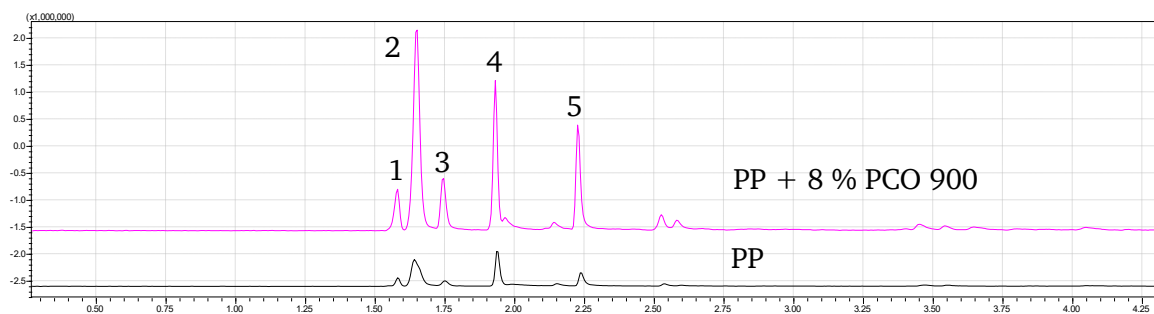


Abbildung 38: Pyrogramme von PP (schwarz) und PP mit acht Gewichtsprozent von PCO 900 (pink) bei 550 °C, bis zu einer Retentionszeit von vier Minuten.

Das Pyrogramm der Mischung von PP und 2 % FR 300 zeigt keine deutlichen Unterschiede zu reinem Polypropylen (Abbildung 39). Dieses Compound konnte, wie auch reines PP, im UL 94 Test keine Klassifizierung erreichen.

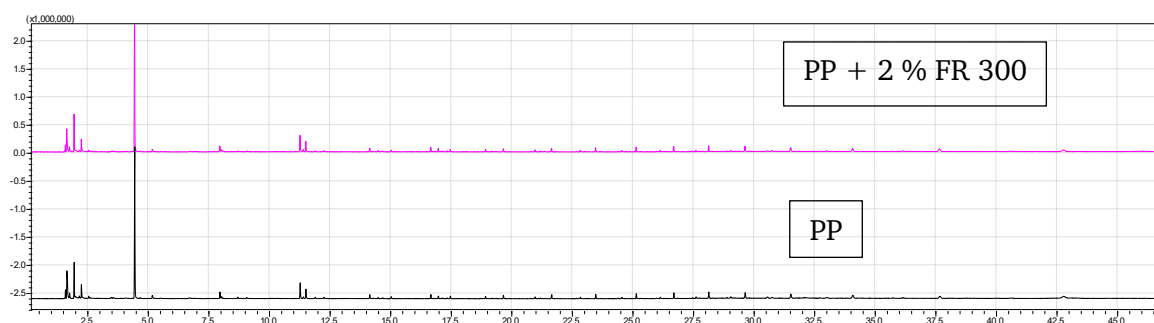


Abbildung 39: Pyrogramm von PP (schwarz) und PP mit zwei Gewichtsprozent FR 300 (pink) bei 550 °C.

Im Folgenden wird, analog zu den Versuchen in 5.3, ein Compound aus PP und zwei Gewichtsprozent von FR 300 sowie acht Gewichtsprozent von PCO 900 (siehe Abbildung 40) betrachtet. Bereits bei der Untersuchung einer Mischung von FR 300 und PCO 900 waren Unterschiede im Bereich der Abbauprodukte von FR 300 zu sehen; hier wurden in Kombination der beiden Substanzen mehr Abbauprodukte des Moleküls FR 300 gefunden, was in den Ergebnissen der ^1H -NMR-Untersuchungen ebenfalls sichtbar ist. Dieser Unterschied ist im PP-Compound noch deutlicher. In Verbindung mit der genannten Mischung aus PCO 900 und FR 300 entstehen im Bereich der Zersetzungsprodukte deutlich intensivere Signale. Demnach hat sich die Polymermatrix Polypropylen des Compounds in kleinere Fragmente zersetzt.

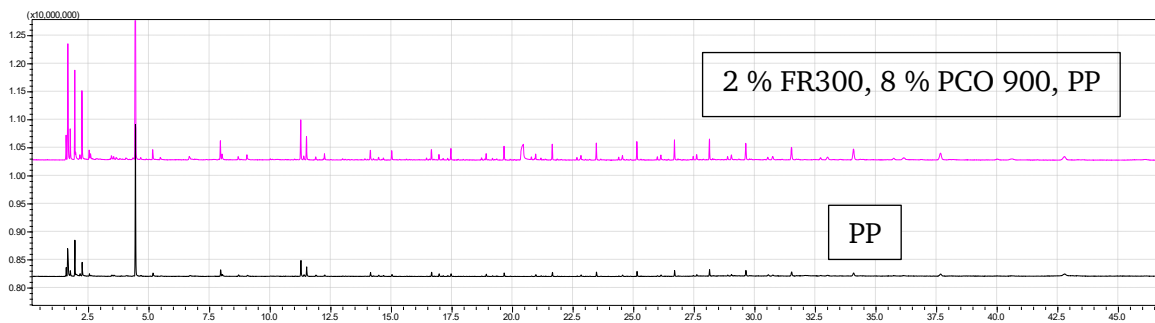


Abbildung 40: Pyrogramm von PP (schwarz) und PP mit zwei Gewichtsprozent FR 300 und acht Gewichtsprozent PCO 900 (pink) bei 550 °C.

Das in Abbildung 40 gezeigte Compound erreicht eine UL 94 V-0 Klassifizierung. In Abschnitt 5.2 wurde bereits gezeigt, dass unterschiedliche Mischungsverhältnisse verschiedene Ergebnisse in den UL-94 Prüfungen erreichen und in Korrelation dazu variierende Energien freisetzen. Daher soll festgestellt werden, ob diese Proben ebenfalls Unterschiede in den Pyrogrammen zeigen. In Abbildung 41 sind die Ergebnisse dieser Compounds aufgezeigt. Die entsprechenden Zusammensetzungen und die erzielten UL 94 Klassifizierungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Um die Ergebnisse untereinander besser differenzieren zu können, werden die einzelnen Resultate der Brandprüfung jeweils mit aufgeführt.

Tabelle 6: Zusammensetzungen der mittels Pyrolyse-GC/MS geprüften PP-Compounds mit den jeweils erreichten UL-94 Klassifizierungen.

Nr.	FR 300 [%]	PCO 900 [%]	Klassifizierung
1			nb
2	4	8	3 x V-2; 2 x V-0
3	6	6	4 x V-2; 1 x V-0
4	8	4	4 x V-2; 1 x V-0
5	10	2	5 x V-2
6	2	10	2 x V-2; 3 x V-0
7	2	15	5 x V-0
8	2	5	5 x V-2

Vergleicht man die Intensität der Signale, die durch die Zersetzungsprodukte der Polymermatrix entstehen, fällt auf, dass mit steigender Intensität der Signale auch bessere Flamschutzklassifizierungen erreicht werden. Demnach scheint eine Zersetzung der Matrix für das Flamschutzergebnis eine große Rolle zu spielen. Je intensiver die Zersetzung des Polymers, desto besser fällt das Ergebnis der Brandprüfung aus. Daraus lässt sich schließen, dass, je effizienter die eingesetzte Mischung ist, desto mehr wird das Polymer zersetzt. Diese Ergebnisse passen zur Wirkungsweise radikalischer Flamschutzmittel. Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt, spalten Radikalgeneratoren unter thermischer Belastung Radikale ab, die im Anschluss den Abbau der Polymermatrix beschleunigen. Demnach würden beim Einsatz von Radikalgeneratoren mehr kleine Fragmente von Polypropylen entstehen. Dies deckt sich mit der Beobachtung in Abbildung 41. Hier fällt auf, dass unterschiedlich intensive Signale im Bereich der kleinen Zersetzungsprodukte von PP vorliegen.

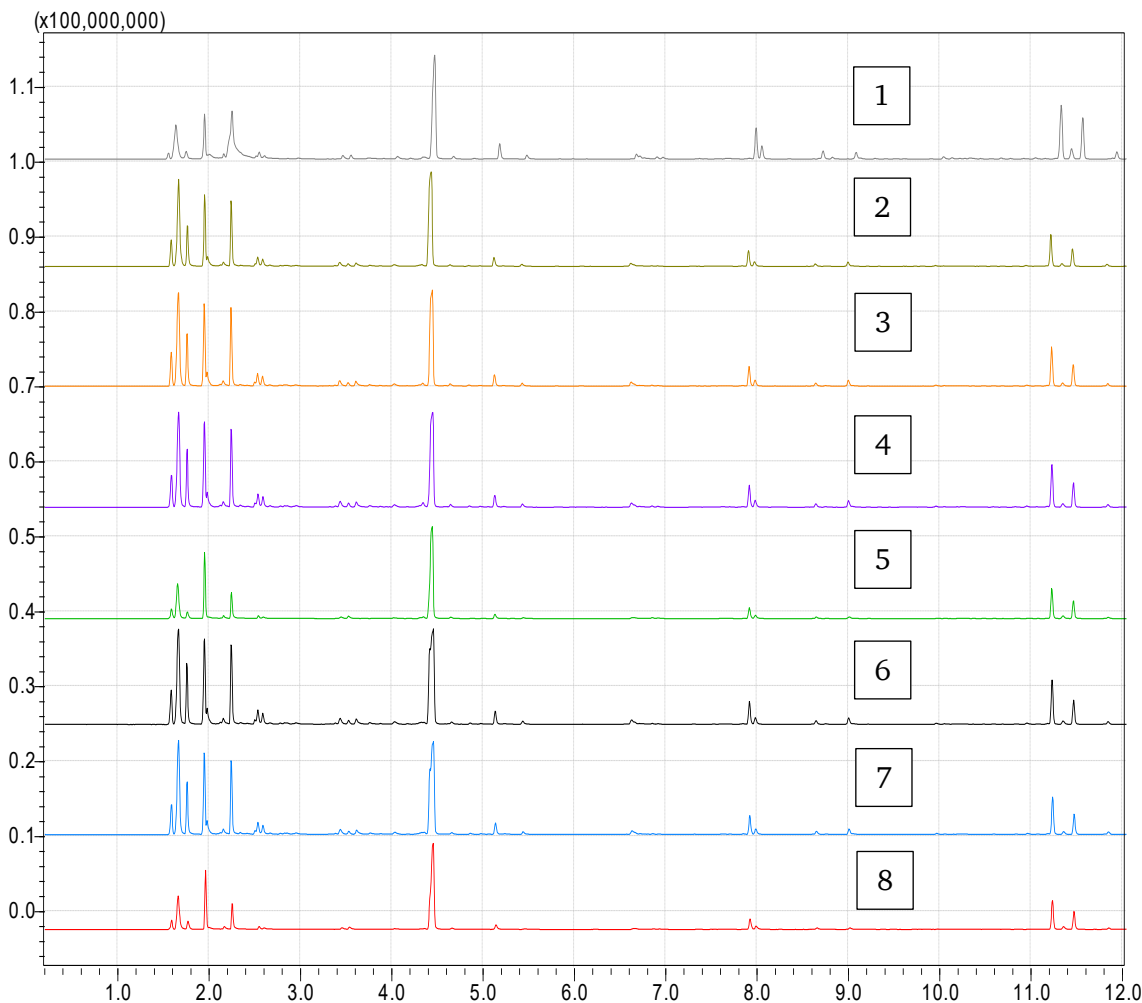


Abbildung 41: Pyrogramme von reinem PP (1) und der Mischungen vier zu acht (2), sechs zu sechs (3), acht zu vier (4), zehn zu zwei (5), zwei zu zehn (6), zwei zu fünfzehn (7) sowie zwei zu fünf (8) von FR 300 und PCO 900 bei einer Temperatur von 550 °C bis zu einer Retentionszeit von 12 Minuten.

Die Signale der Proben eins, fünf und acht fallen am kleinsten aus (siehe Abbildung 41). Bei der Probe eins handelt es sich um reines, ungeschütztes PP, welches keine Flammenschutzklassifizierung erreicht. Die Proben fünf und acht haben eine Beladung von 10 % FR 300 und 2 % PCO 900, bzw. 2 % FR 300 und 5 % PCO 900. Diese Compounds erreichen eine reine UL 94 V-2 Klassifizierung. Demnach scheint das Verhältnis nicht ideal zu sein bzw. die Beladung nicht ausreichend um einen ausreichenden Flammenschutz zu gewährleisten. Diese Proben zeigen alle ein ähnliches Profil im Bereich der PP-Zersetzungsprodukte. Die Proben drei und vier erreichen viermal eine V-2 Klassifizierung und einmal eine V-0 Klassifizierung. Diese Proben enthalten 6 % FR 300 und 6 % PCO 900 bzw. 8 % FR 300 und 4 % PCO 900. Probe Nummer sieben zeigt die intensivsten Signale. Diese Probe hat eine Beladung von 2 % FR 300 und 15 % PCO 900. Dieses Compound erreicht eine reine UL 94 V-0 Klassifizierung. Demnach zeigt sich eine Korrelation zwischen der Menge der Zersetzungsprodukte und der UL 94 Klassifizierungen der Compounds. Je mehr kleine Fragmente unter thermischer Belastung entstehen, desto besser fallen die Ergebnisse des UL 94 Tests aus. Bei den Ergebnissen muss jedoch berücksichtigt werden, dass sie sich in den Messbedingungen von einem realen Brand unterscheiden. Dennoch kann man anhand der Korrelation der Ergebnisse des UL 94 Tests und den Py-GC/MS Messungen trotzdem eine Tendenz erkennen. Der Zerfall des Moleküls FR 300 aus Abschnitt 5.3 konnte auch in der Pyrolyse GC/MS Messung festgestellt werden. Auch dass PCO 900 keine weiteren detektierbaren

Abbauprodukte liefert, wurde hier bestätigt. Um den Abbau des Polymers nach einem Brand zu bewerten, werden im Folgenden Brandrückstände mittels HT-GPC untersucht und mit intaktem Material verglichen.

5.5. Untersuchung des Kettenabbaus nach der UL 94 Brandprüfung mittels HT-GPC

Unter Wärmeeinfluss und im Brandfall kommt es, wie in den Abschnitten 3.1 und 3.2 erläutert, zum Abbau von Polymeren. Durch den Einsatz von Radikalbildnern ist dieser Polymerabbau zusätzlich begünstigt. In den Untersuchungen unter Abschnitt 5.4 hat sich gezeigt, dass die Beladung und das Verhältnis an FR 300 und PCO 900 Einfluss auf die Zersetzungsprodukte von PP hat. Da diese Untersuchungen jedoch unter extremen Temperaturen von 550 °C stattfinden und nicht unter atmosphärischen Bedingungen, stellt sich die Frage, ob dieser Effekt auch im Brandfall zu beobachten ist. Aus diesem Grund werden Proben mittels HT-GPC vermessen. Bei diesen Versuchen sollten die zuvor beschriebenen Effekte zu einem erhöhten Kettenabbau des Polymers führen und diese unter Brandbedingungen nachgewiesen werden. Da es sich bei dem vorliegenden System um ein tropfendes handelt, sind statische Aufheizmethoden wie beispielsweise eine DSC zur Bewertung ungeeignet. Es wäre dem Material so nicht möglich, sich der der Wärmequelle zu entziehen. Darum wird ein UL-94 Test durchgeführt. Das abtropfende Material fängt dabei, anstatt der sonst verwendeten Baumwollwatte, ein mit Wasser gefülltes Gefäß auf. Anschließend werden unterschiedliche Proben entnommen. Probe eins stammt aus dem intakten Bereich des Probestabes, mit dem Ziel, Auskunft über die Kettenlängen nach den Verarbeitungsschritten Extrusion und Spritzguss zu erhalten. Probe zwei stammt aus dem Brandbereich und soll Informationen über die Kettenlängen in diesem geben und Probe drei sind die im Wasserbad aufgefangenen Tropfen (Abbildung 42). Durch sie erwartet man einen Eindruck über den Abbau der Polymerketten nach dem Brand. Der Theorie nach sollten für die Compounds mit dem radikalgenerierenden System das abgetropfte Material in kürzeren Ketten resultieren.

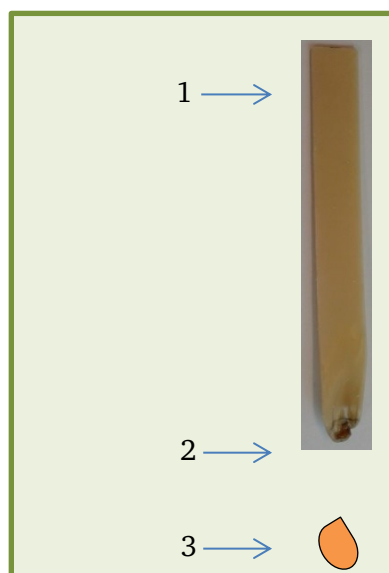


Abbildung 42: Skizze der Probenentnahme für die HT-GPC Untersuchungen. (1) unbeschädigter Bereich; (2) Brandzone am Prüfkörper; (3) abgefallener Tropfen (aufgefangen im Wasserbad).

Um den Effekt der Flammschutzmittel einordnen zu können, wird zunächst Polypropylen ohne weitere Zusätze untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 43 dargestellt. Das

gewichtsmittlere Molekulargewicht zeigt zwischen dem intakten Bereich und dem Bereich der Brandzone lediglich eine kleine Veränderung von 597.900 g/mol auf 520.890 g/mol. Die Tropfen der Probe hingegen weisen einen drastischen Abbau des Molekulargewichts bis auf einen Wert von 29.048 g/mol auf.

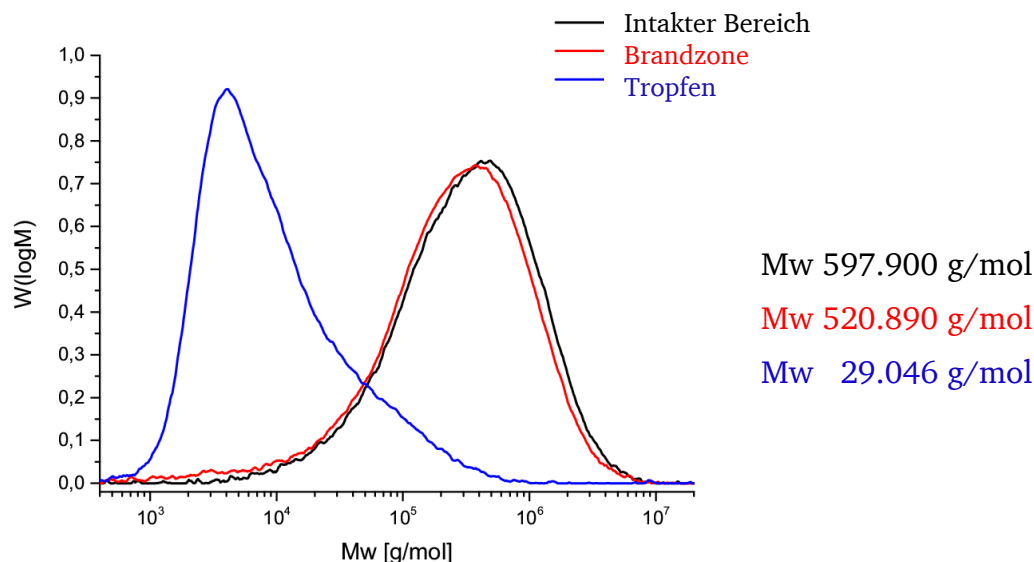


Abbildung 43: HT-GPC Diagramme von Polypropylen mit den Ergebnissen des intakten Bereichs (schwarz), der Brandzone (rot) und der Tropfen (blau).

Anschließend wird ein PP-Compound mit 15 % PCO 900 analog zu den vorangegangenen Versuchen behandelt und vermessen (Abbildung 44). Hier fällt auf, dass zwischen dem intakten Bereich, der Brandzone und dem Tropfen lediglich eine geringe Abnahme der Molekulargewichte stattfindet. Die Molekulargewichte fallen ausgehend von 538.510 g/mol über 517.100 g/mol auf 496.860 g/mol. Demnach findet bei diesem Compound im Brandfall kein nennenswerter Kettenabbau statt, was verdeutlicht, dass PCO 900 nicht als Radikalgenerator reagiert. Seine flammschützende Wirkung basiert demnach auf einem anderen Mechanismus. Hier ist von einer Gasphasenaktivität auszugehen (siehe 3.2.3), was ohne die Abnahme der Molekulargewichte vonstattengeht.

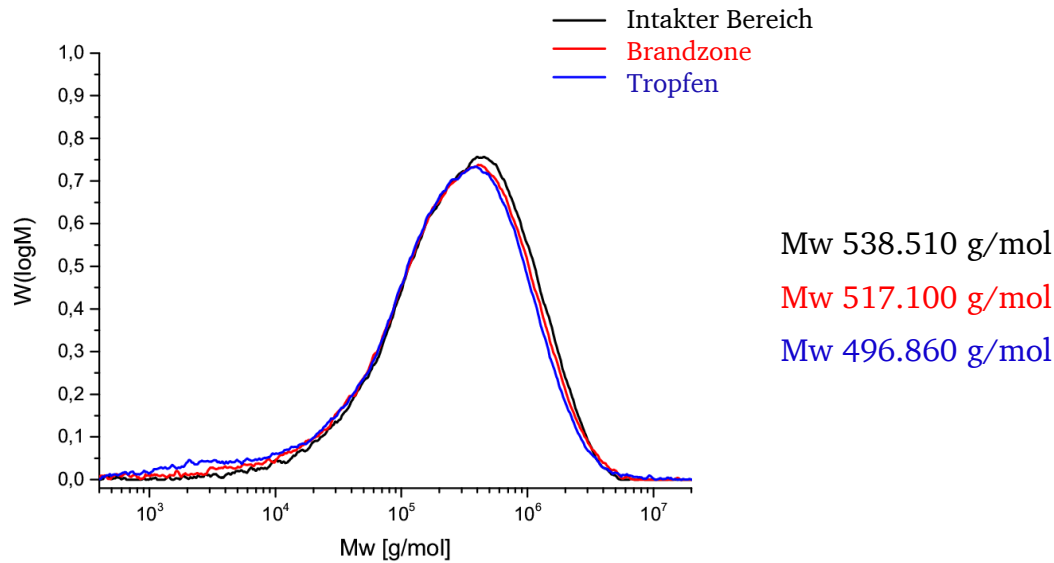


Abbildung 44: HT-GPC Diagramme von Polypropylen mit 15 % PCO 900, mit den Ergebnissen des intakten Bereichs (schwarz), der Brandzone (rot) und der Tropfen (blau).

Im nächsten Schritt wird eine Probe mit 2 % FR 300 untersucht (siehe Abbildung 45). Sie zeigt, im Gegensatz zu dem Compound, das 15 % PCO 900 enthält, deutliche Unterschiede zwischen den drei Probeentnahmestellen. Bereits zwischen dem intakten Bereich und der Brandzone verkürzt sich die Länge der Ketten von 575.250 g/mol auf 417.780 g/mol. Die Tropfen zeigen sogar nur noch ein Molekulargewicht von 37.075 g/mol. Hier ist also ein deutliches Verkürzen der Ketten sichtbar, was zum Beispiel durch einen Radikalgenerator beeinflusst werden kann. Bei der Brandprüfung fällt auf, dass der Brand dieses Compounds regelrecht beschleunigt wird.

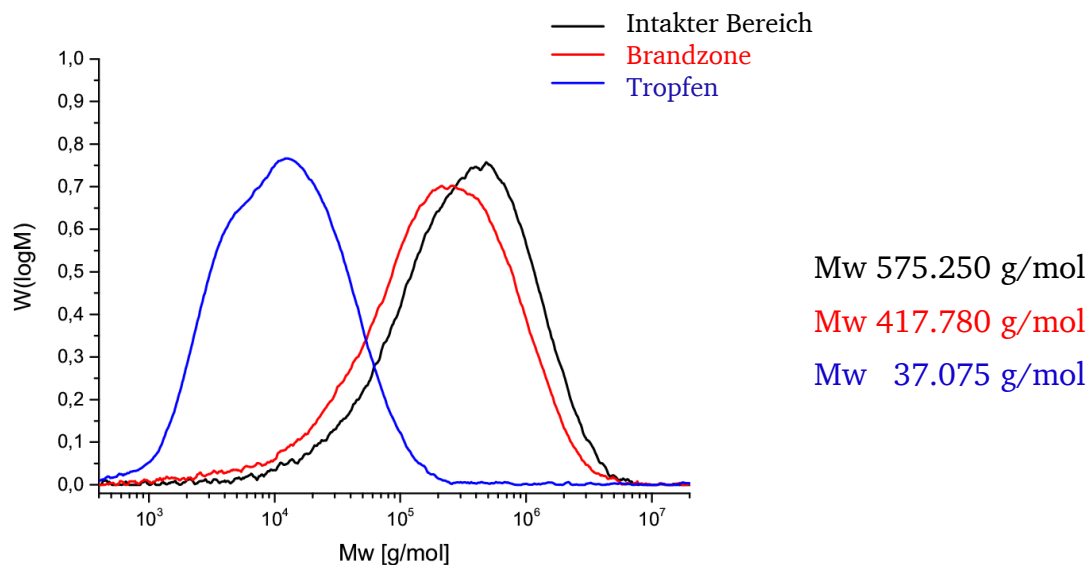


Abbildung 45: HT-GPC Diagramme von Polypropylen mit 2 % FR 300, mit den Ergebnissen des intakten Bereichs (schwarz), der Brandzone (rot) und der Tropfen (blau).

Da sich in den vorangegangenen Untersuchungen mittels NMR, DSC und PY-GC/MS deutliche Unterschiede durch die Kombination von FR 300 und PCO 900 gezeigt haben, werden sie nun im Verhältnis von zwei zu fünfzehn betrachtet (siehe Abbildung 46). Dieses Compound erreicht eine selbstverlöschende UL-94 V-0 Klassifizierung. Demnach ist der Probenstab nur kurz der thermischen Belastung ausgesetzt. Umso auffälliger sind die Änderungen in den Molekulargewichten.

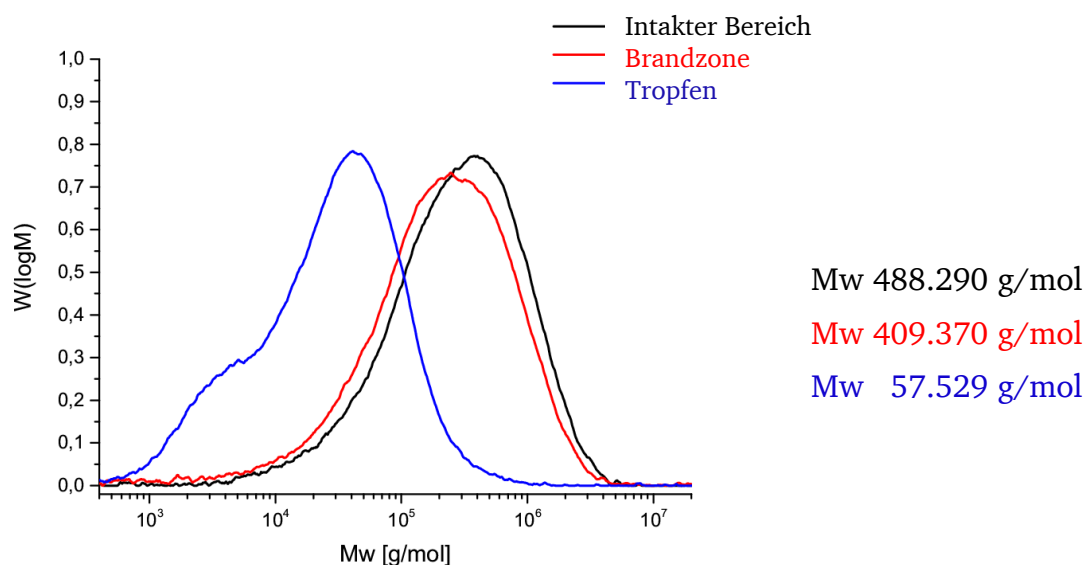


Abbildung 46: HT-GPC Diagramme von Polypropylen mit 2 % FR 300 und 15 % PCO 900, mit den Ergebnissen des intakten Bereichs (schwarz), der Brandzone (rot) und der Tropfen (blau).

Hier ist also, wie auch bei reinem PP, eine deutliche Reduzierung des Molekulargewichts sichtbar. Wobei die Probe des reinen PP jedoch vollständig abbrennt. Die Proben des reinen PP brennen sehr lange, weswegen das Material lange der thermischen Belastung ausgesetzt ist und so kleinere Fragmente des Polymers entstehen können. Die Probe mit einer Kombination aus PP, 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 zeigt eine deutliche Reduktion des Molekulargewichts von 488.290 g/mol für den intakten Bereich, über 409.370 g/mol für die Brandzone, bis hin zu 57.529 g/mol für das abgetropfte Material. Das heißt, dass bereits nach einer kurzen Zeit der thermischen Belastung das Material stark abbaut. Diese Beobachtung lässt sich ebenfalls durch den Einsatz des Radikalgenerators erklären, da dieser den Abbau des Materials beschleunigt. Mit dem beschleunigten Abbau und der Kettenverkürzung des Polymers wird ein beschleunigtes Abtropfen des Materials hervorgerufen. Auf diese Weise entzieht sich das brennbare Material dem Brand und es kommt zum Verlösch des Probestabes.

Die Unterschiede im Abbauverhalten werden besonders deutlich, wenn man die Molekularmassen der aufgefundenen Tropfen des reinen PP, der Probe mit 15 % PCO 900, mit 2 % FR 300 und der Probe mit 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 einander gegenüberstellt (siehe Abbildung 47)

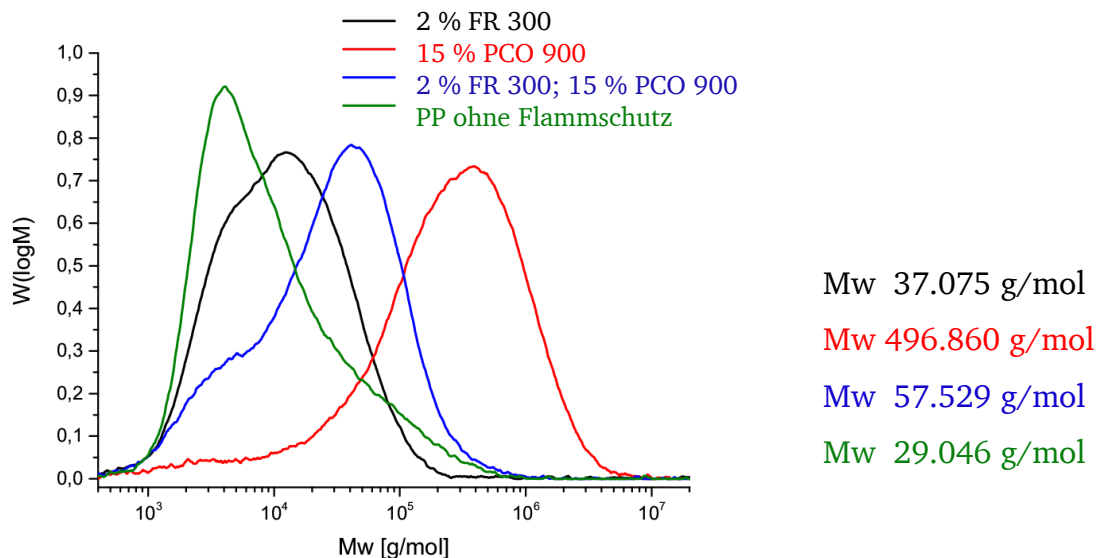


Abbildung 47: HT-GPC Diagramme der aufgefängenen Tropfen während der UL 94 Prüfung von reinem PP (grün), PP mit 15 % PCO 900 (rot), PP mit 2 % FR 300 (schwarz) und PP mit 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 (blau).

Das reine PP (grün) hat die auf Grund der langen Branddauer zu erwartenden kurzen Fragmente. Die Probe mit 2 % an FR 300 hat nach der Prüfung ebenfalls sehr kleine Fragmente von 37.075 g/mol (schwarz). Mit einer Masse von 496.860 g/mol (rot) zeigt die Probe mit lediglich 15 % PCO 900 nur einen geringen Abbau. Diese Probe ist zwar selbstverlöschend und somit ebenfalls nur kurz der thermischen Belastung ausgesetzt. Aber im Gegensatz zur Probe mit 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 tropft sie jedoch brennend ab und erreicht somit keine V-0 Klassifizierung. Die Kombination aus 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 (blau) liegt mit ihrem Molekulargewicht zwischen den Molekulargewichten des Compounds mit 2 % FR 300 und dem des Compounds mit 15 % PCO 900. Da diese Probe selbstverlöschend ist und nicht einmal brennend abtropft, erfolgt dieser Abbau innerhalb von Sekunden. Sobald die Ketten eine entsprechende Länge erreichen, tropfen sie, auf Grund einer durch die reduzierte Kettenlänge verminderten Viskosität, vom Brand weg und verhindern so eine Entzündung der Probe.

Diese Ergebnisse liefern eine deutliche Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Py-GC/MS Messungen in Abschnitt 5.4, in denen bereits eine Abhängigkeit der Abbauprodukte von dem eingesetzten Flammschutzmittel, deren Kombination und deren Verhältnis zueinander gezeigt wird. Hier wurden bereits Unterschiede in Menge und Größe der Fragmente detektiert, die unter thermischer Belastung entstehen. Diese können hier nun über die Molekulargewichte nach dem Brandfall verifiziert werden. Zusätzlich zeigt sich, dass die Ergebnisse der Py-GC/MS Messungen mit den Ergebnissen aus realen Bedingungen in Verbindung zu bringen sind.

5.6. IR-Kamera Messungen

Da in den vorangegangenen Versuchen deutliche Unterschiede der Abbauprodukte in Abhängigkeit zu den verwendeten Flammschutzmitteln, deren eingesetzten Verhältnisse und Mengen zu sehen sind, stellt sich im Folgenden die Frage, ob diese Unterschiede auch mit variierenden Temperaturen während des Brandes einhergehen. Darum werden die UL 94 Prüfungen der verschiedenen Compounds mittels einer IR-Kamera überwacht und so die Temperaturen während der Prüfung gemessen. Der entsprechende Aufbau ist in Abbildung 48 skizziert. Die verwendete Kamera hat eine entsprechende Kalibrierung für den benötigten Temperaturbereich.

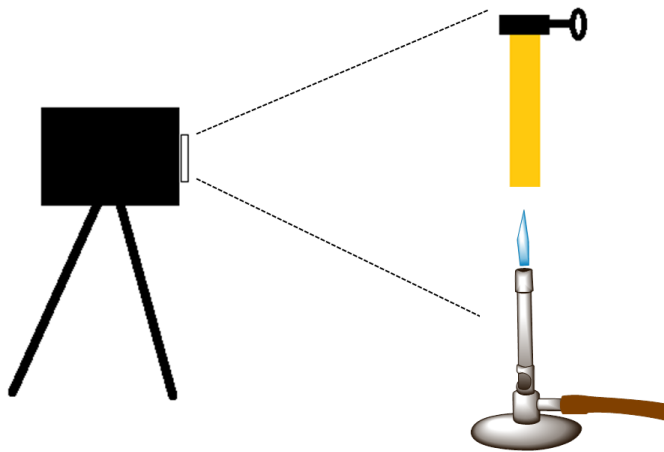


Abbildung 48: Versuchsaufbau Messungen mit IR-Kamera.

Auf diese Weise wird die Temperatur des Probestabes und nicht die der Flamme gemessen, was in Abbildung 49 verdeutlicht ist. In dieser Aufnahme sieht man keine Flamme. Jedoch zeigt die messbare Wärmestrahlung des Thermoelements, dass der brennende Bunsenbrenner sich zu diesem Zeitpunkt der Aufnahme in Betrieb und im Sichtfeld befindet. Die Kamera misst für jeden aufgenommenen Bildpunkt dessen Temperatur. Somit kann auch nachträglich noch die Temperatur von jedem relevanten Bereich nachvollzogen werden. Der verwendete Extinktionskoeffizient wird der Literatur entnommen ^[142] und wurde nicht experimentell bestimmt. Demnach sind die Resultate dieser Versuche nicht als Absolutwerte anzusehen, die Ergebnisse der Messungen untereinander jedoch vergleichbar.

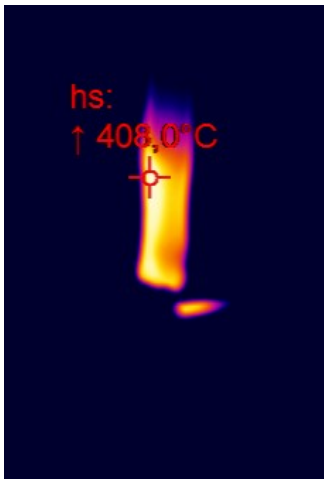


Abbildung 49: IR-Aufnahme eines Probestabes während einer UL-94 Prüfung. Zu sehen ist der Probestab, das Thermoelement des Brenners sowie die Markierung für den heißesten Punkt zum aufgenommenen Zeitpunkt.

Hier werden Compounds mit 2 % FR 300, 12 % PCO 900 und einer Kombination von 8 % PCO 900 und 2 % FR 300 betrachtet. Exemplarisch sind die Bilder nach 5 Sekunden und nach 10 Sekunden der ersten Beflammung, sowie nach 5 Sekunden und 10 Sekunden der zweiten Beflammung tabellarisch aufgeführt. Zusätzlich wird der Wert zwischen den beiden Beflammungen angegeben (siehe Tabelle 7, Tabelle 8). Um die Unterschiede des Temperaturverlaufs weiter zu verdeutlichen werden die gemessenen Temperaturen in Abbildung 50 gegen die Zeit aufgetragen. Die Prüfzeit beginnt dabei

jeweils mit dem ersten Temperaturanstieg; die variierenden Vorlaufzeiten sind dem Versuchsaufbau geschuldet.

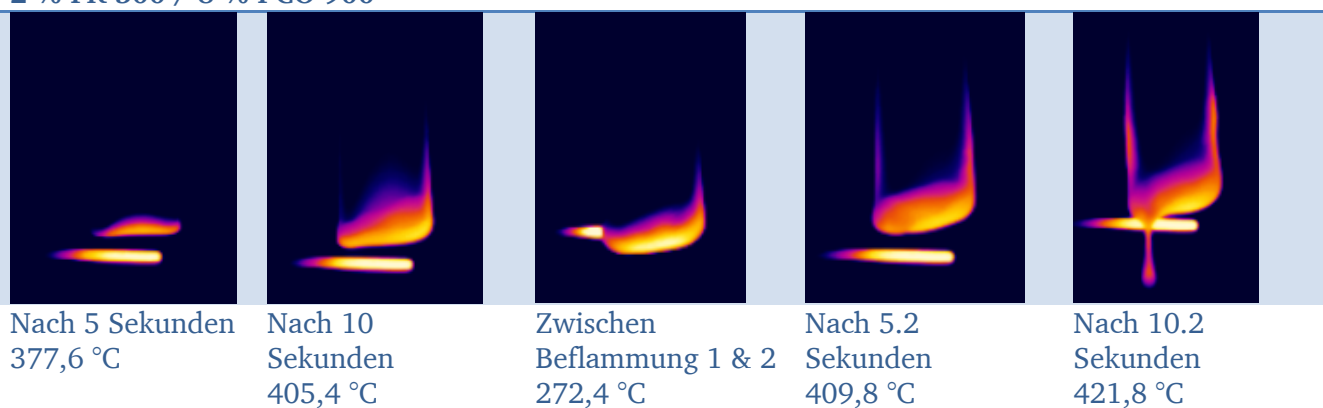
Nach den ersten fünf Sekunden der Beflammung weist die Probe mit der Mischung aus 2 % FR 300 und 8 % PCO 900 mit 360 °C die höchste Temperatur auf. Das Compound mit 2 % FR 300 hat dagegen zu diesem Zeitpunkt eine Temperatur von 333,4 °C und mit 12 % PCO 900 werden sogar nur 300,5 °C erreicht. Betrachtet man nun die Wärmeverteilung im Prüfstab, fällt auf, dass die Probe mit PCO 900 an den unteren Kanten am heißesten ist und von dort aus nach oben hin die Temperatur abnimmt. Bei der Probe mit der Mischung der beiden Flammenschutzmittel zieht sich der heißeste Bereich des Prüfstabes wie ein U an der Unterseite und den Seitenkanten entlang. Der Bereich an den Flächen bleibt verhältnismäßig kühl. Die Probe mit 2 % FR 300 erzielt ebenfalls Spitzentemperaturen in einem U-förmigen Bereich. Der Bereich der Flächen ist jedoch nicht so kalt wie bei dem Compound mit der Mischung aus FR 300 und PCO 900.

Nach den ersten zehn Sekunden der Beflammung hat sich das Verhältnis der Temperaturen der verschiedenen Compounds jedoch bereits geändert. Denn hier erlangt das Compound mit 12 % PCO 900 seine höchste Temperatur von 446 °C. Das Compound mit 2 % FR 300 liegt mit 441, 5 °C knapp unter dieser Temperatur. Bei der Mischung aus FR 300 und PCO 900 misst man lediglich eine Temperatur von 416,4 °C. Die Temperatur dieser Probe steigt somit zu Beginn der Prüfung schnell an, erhält am Ende jedoch eine deutlich niedrigere Temperatur in der Spitze als die anderen Compounds.

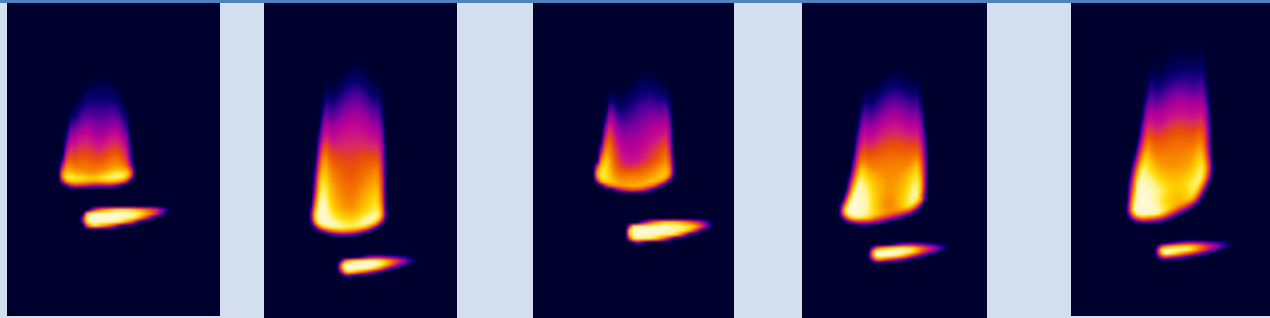
Gemäß der Norm wird die Flamme nach zehn Sekunden entfernt und erst wieder an den Probenstab zurückgeführt, wenn dieser verloschen ist. Dabei kühlen die getesteten Proben unterschiedlich schnell ab. Das Compound mit 2 % FR 300 geht zurück auf eine Temperatur von 322,9 °C und das Compound mit 12 % PCO 900 auf eine Temperatur von 260,4 °C. Die Kombination aus beidem kommt auf eine Temperatur von 257,2 °C. Die Form des Wärmeprofiles bleibt dabei weiter bestehen. Die Probe mit 2 % FR 300 beginnt hier bereits brennend zu tropfen.

Tabelle 7: Aufnahmen der Temperaturen während des UL-94 Tests von den Compounds mit 2 % FR 300, 12 % PCO 900, reinem Polypropylen und einer Kombination von 2 % FR 300 und 8 % PCO 900. Die Aufnahmen wurden nach 5 Sekunden Beflammung, nach 10 Sekunden Beflammung, zwischen den zwei Beflammungszyklen und dann wieder nach 5 und 10 Sekunden der zweiten Beflammung aufgenommen. Angegeben wird jeweils die maximale Temperatur des Prüfkörpers.

2 % FR 300 / 8 % PCO 900



12 % PCO 900



Nach 5 Sekunden
300,5 °C

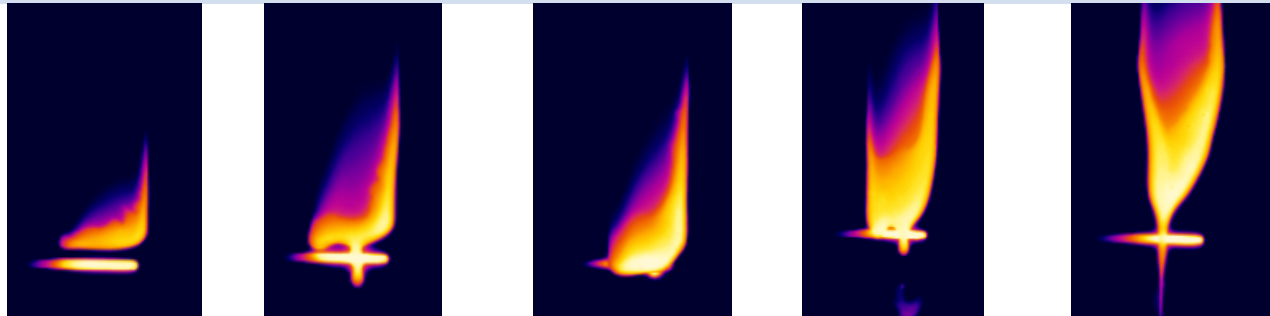
Nach 10
Sekunden
446,0 °C

Zwischen
Beflammung 1 & 2
260,4 °C

Nach 5.2
Sekunden
443,8 °C

Nach 10.2
Sekunden
482,9 °C

2 % FR 300



Nach 5 Sekunden
364,2 °C

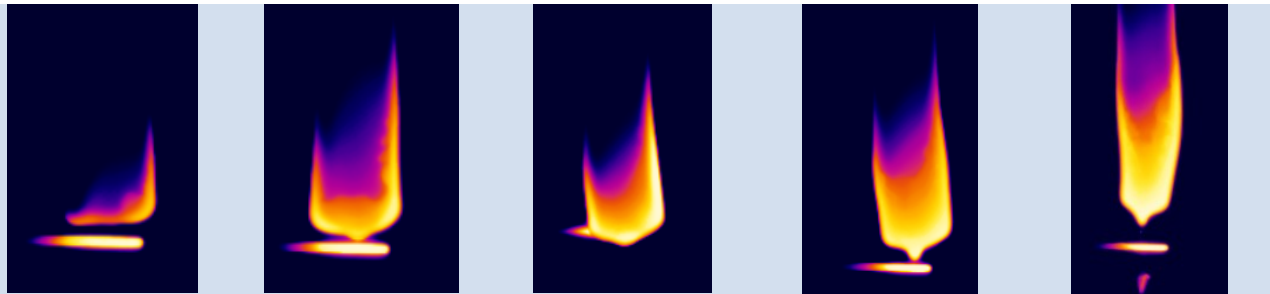
Nach 10
Sekunden
407,2 °C

Zwischen
Beflammung 1 & 2
335,2 °C

Nach 5.2
Sekunden
434,3 °C

Nach 10.2
Sekunden
426,5 °C

Reines PP



Nach 5 Sekunden
371,0 °C

Nach 10
Sekunden
401,8 °C

Zwischen
Beflammung 1 & 2
319,6 °C

Nach 5.2
Sekunden
454,4 °C

Nach 10.2
Sekunden
452,0 °C

Nach weiteren fünf Sekunden erreichen alle Compounds wieder hohe Temperaturen, wobei die Temperaturen der Compounds mit 12 % PCO 900, 2 % FR 300 und des reinen PP bei über 430 °C liegen. Die Temperaturen der Compounds mit 12 % PCO 900 sowie des reinen PP steigen bis zum Ende der Prüfung noch weiter bis auf 482 °C bzw. 452 °C an. Die Probe aus reinem PP brennt im Verlauf der Prüfung vollständig ab. Das Compound mit 2 % FR 300 beginnt während der zweiten Beflammung stark zu tropfen und brennt dann ebenfalls bis zur Halterung ab. Dabei steigt die Temperatur jedoch nicht über den Wert von 426,5 °C. Den niedrigsten Wert während der zweiten Beflammung weist aber, mit 421,8 °C, die Probe mit 2 % FR 300 und 8 % PCO 900 auf, welche mit V-0 auch die beste UL-94 Klassifizierung dieser Proben aufzeigt. Die zweitbeste Klassifizierung erzielt hier die Serie mit 12 % PCO 900, dessen Brandschutz jedoch auf einem anderen Mechanismus beruht (siehe Absatz 3.2.3). Das Compound erlangt eine selbstverlöschende V-2 Klassifizierung. Demnach wird diese Klassifizierung durch brennendes Abtropfen und Entzünden der Baumwollwatte verursacht.

Tabelle 8: Temperaturen während des UL-94 Tests der Compounds mit 2 % FR 300, 12 % PCO 900, reinem Polypropylen und einer Kombination von 2 % FR 300 und 8 % PCO 900 jeweils nach 5 Sekunden und 10 Sekunden Beflammung des ersten und zweiten Beflammungszyklus, sowie zwischen den zwei Beflammungszyklen. Angegeben wird jeweils die maximale Temperatur des Prüfkörpers

	nach 5 Sekunden	nach 10 Sekunden	zwischen Beflammung 1 & 2	nach 5.2 Sekunden	nach 10.2 Sekunden
2 % FR 300 / 8 % PCO 900	377,6	405,4	272,4	409,8	421,8
12 % PCO 900	300,5	446,0	260,4	443,8	482,9
2 % FR 300	364,2	407,2	335,2	434,3	426,5
PP	371,0	401,8	319,6	454,4	452,0

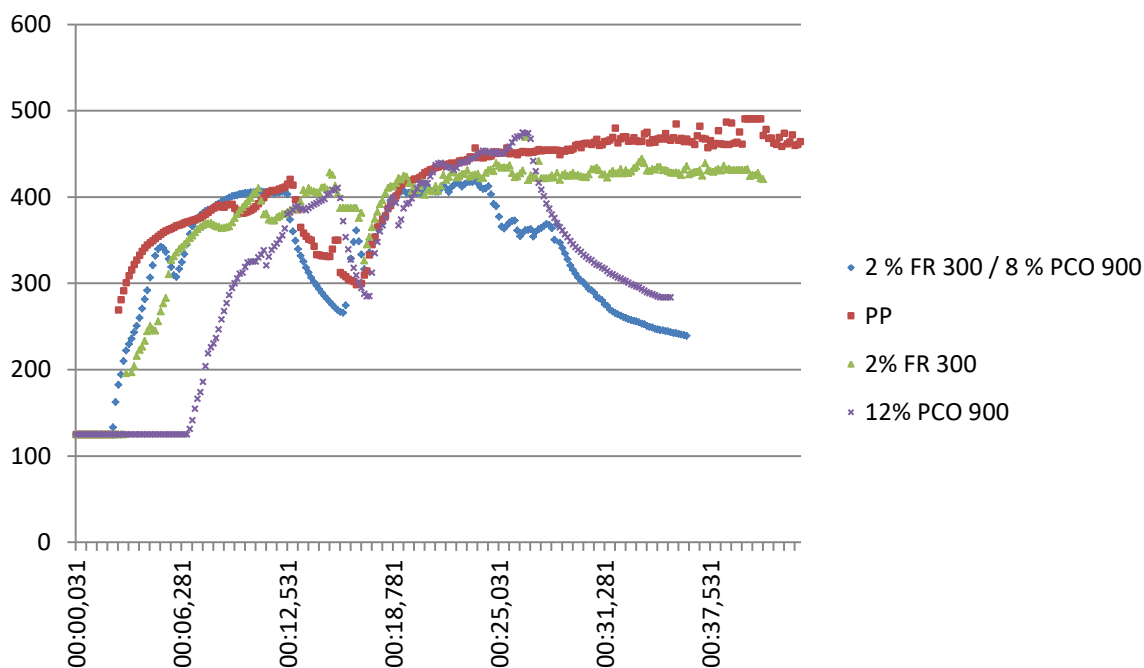
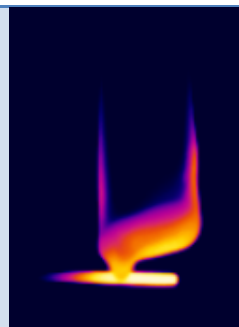
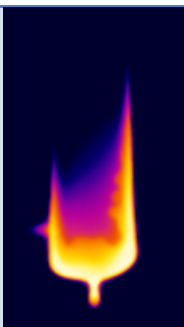
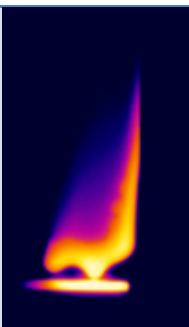


Abbildung 50: Temperatur Zeit Diagramme der Compounds mit 2 % FR 300 (grün), 12 % PCO 900 (violett), 2 % FR 300 und 8 % PCO 900 (blau) sowie reinem PP (rot), während der UL 94-Flammschutzprüfung.

Durch den beschleunigten Abbau und der damit einhergehenden Einkürzung der Kettenlänge kommt es bereits bei niedrigeren Temperaturen als der unter normalen Bedingungen, zum Abtropfen des Materials. Die verkürzten Ketten beginnen schon bei niedrigeren Temperaturen zu tropfen, wobei die Tropfen auf Grund der niedrigeren Temperatur nicht brennend abtropfen. Durch das Abtropfen sinkt die Temperatur der Probe kurzzeitig geringfügig ab und das brennbare Material wird der Flamme entzogen. Auf diese Weise entstehen weniger Bestandteile für die exotherme Kettenreaktion im Brandzyklus. In Tabelle 9 werden die unterschiedlichen Proben mit Beginn des Abtropfens gezeigt.

Reines PP tropft bei 418,5 °C brennend ab. Die Probe mit 2 % FR 300 beginnt ab einer Temperatur von 405,7 °C ebenfalls brennend abzutropfen. Auch für diese Probe kann man in 5.5 ein Abbau der Kettenlängen sehen. Der Zerfall des Radikalgenerators beginnt jedoch, wie in 5.3 zu sehen, ohne PCO 900 erst mit einer höheren Temperatur. Die Probe mit 2 % FR 300 und 8 % PCO 900 beginnt bereits bei einer Temperatur von 373,2 °C abzutropfen. Im Gegensatz zu den anderen zwei Proben tropft dieses Compound jedoch nicht brennend ab, was auf die niedrigere Temperatur zu diesem Zeitpunkt zurückzuführen ist, welche im unteren Zündungsbereich des Materials liegt.

Tabelle 9: Temperatur zu Beginn des Tropfens, von reinem Polypropylen, 2 % FR 300 und einer Mischung aus 2 % FR 300 und 8 % PCO 900. Angegeben wird jeweils die maximale Temperatur des Prüfkörpers

2 % FR 300 / 8 % PCO 900	Reines PP	2 % FR 300
		
373,2	418,5 °C	405,7 °C

5.7. Fazit und Optimierungsstrategie

Bis hier hat sich gezeigt, dass in Abhängigkeit zum Mischungsverhältnis des Oxyimids FR 300 und des Organophosphonats PCO 900 Ergebnisse unterschiedlicher Qualität erreicht werden. In der thermogravimetrischen Untersuchung dieser Compounds wurde ein Zusammenhang zwischen dem Zeitpunkt des Masseverlusts unter thermischer Belastung und der flammhemmenden Wirkung sichtbar, indem die Compounds, die früher an Masse verlieren, die besseren Resultate in der Brandprüfung erzielen.

Bei der Betrachtung der Energien der Mischungen aus PCO 900 und FR 300, die bei der simultanen TGA/DSC Messung verbraucht oder freigesetzt werden, korrelieren diese Energien mit den Mischungsverhältnissen und deren flammhemmenden Wirkung. Für die durchgeführten Versuche gilt, je geringer die frei werdende Energie während des Aufheizvorgangs, desto besser die UL 94 Klassifizierung.

Bei der Betrachtung der Substanzen FR 300 und PCO 900 sowie einer Mischung beider mittels NMR-Spektroskopie nach einem Tempervorgang im Zersetzungsbereich, wurden Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit des Oxyimids deutlich. Durch die Zugabe von PCO 900 kommt es ab einer Temperatur von 270 °C zum beschleunigten Zerfall von FR 300 im Verhältnis zur Einzelsubstanz, was sich auch mit dem relevanten Temperaturbereich der TGA/DSC Messung deckt. Der Zerfall und die beschleunigte Bildung von Radikalen, die das Polymer zersetzen, erklären das bessere Ergebnis und die Gewichtsabnahme in Bezug auf die variierenden Beladungen. PCO 900 alleine bleibt sogar unverändert durch den Tempervorgang.

Bei der Pyrolyse-GC/MS Messung erhält man zu den NMR-Versuchen analoge Ergebnisse in Bezug auf die Zersetzungsprodukte der Synergisten. Im Polymer führen die verschiedenen Kombinationen aus FR 300 und PCO 900 zu variierenden Größen der Fragmente der Polymermatrix nach der Pyrolyse. Dabei gilt hier, je kleiner die Fragmente, umso besser ist das Ergebnis der UL 94 Prüfung. Dieses Ergebnis stützt ebenfalls die Theorie des radikalischen Abbaus.

Das Einkürzen der Polymere ist auch in der HT-GPC Messung nachweisbar, was anhand von Proben nach dem UL 94 Test, aus unterschiedlichen Bereichen der Prüfstäbe, gezeigt wird. Die Proben ohne Flammenschutzmittel bzw. 2 % FR 300 brennen vollständig ab und liefern die kleinsten Molekulargewichte, jedoch einhergehend mit den längsten Brandzeiten. Das selbstverlöschende und mit V-0 klassifizierte Compound mit einer Kombination aus PCO 900 und FR 300 tropft nicht brennend ab. Trotzdem weist die Probe einen deutlichen Rückgang der Molekulargewichte des Polymers auf, während die Prüfung des Compounds mit PCO 900, auf Grund seiner gasphasenaktiven Wirkweise, nur eine geringfügige Änderung des Molekulargewichts der Polymermatrix aufzeigt. Diese Erkenntnis über die Abnahme der Molekulargewichte des Compounds mit dem synergistischen System deckt sich ebenfalls mit der Theorie eines radikalgenerierenden Systems.

Durch den Abbau der Polymermatrix kommt es zu einem früheren Abtropfen dieser, was dem Brand das Material entzieht und so durch Unterbrechung des Brandzyklus zum Verlöschen des Brandes führt oder ein Entzünden verhindert.

Mit Hilfe einer IR-Kamera wurden die Temperaturen während der Brandprüfung beobachtet. Dabei stellte sich heraus, dass die getesteten Compounds mit unterschiedlichen Temperaturen abbrennen oder tropfen. Die niedrigste Temperatur während der Brandprüfung hat das Compound mit der Mischung aus PCO 900 und FR 300. Dieses beginnt bei 373 °C nicht brennend abzutropfen.

Die Begründung hierfür liegt im, schon während des HT-GPC gezeigten, Kettenabbau. Demnach kommt es durch den beschleunigten Zerfall von FR 300 durch die Anwesenheit von PCO 900 zum vermehrten Abbau der Polymermatrix und somit auch zum Abtropfen dieser bei jedoch niedrigeren Temperaturen. Dieser Vorgang ist für radikalgenerierende Systeme bekannt (siehe 3.3).

Nach diesen Ergebnissen sollen weitere Aspekte in fortführenden Versuchen betrachtet werden (siehe Tabelle 10). Dazu gehören zum einen Einflüsse des Matrixmaterials als auch die Verteilung der Substanzen in der Polymermatrix bis hin zu Anpassungen am Radikalgenerator selbst. Da das Abtropfverhalten der Polymermatrix deutlich abhängig ist von ihrem Fließverhalten, wird untersucht, wie sich im Umkehrschluss die Schmelze-Massefließrate der Matrix auf die Brandergebnisse auswirkt. Um den Einfluss der Polymermatrix weiter zu beobachten, wird dieser Aspekt sowohl für schlagzähmodifiziertes als auch für reines PP betrachtet. Dafür wurden jeweils drei PP-Typen mit variierenden MFR-Werten an reinem und schlagzähmodifiziertem PP ausgewählt und mit dem synergistischen System getestet (siehe 5.8).

Des Weiteren stellt sich die Frage der Wirkung in anderen Polyolefinen. Darum werden exemplarische Versuche mit unterschiedlichen PE Sorten durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein HDPE, ein LDPE, ein LLDPE und ein mPE mit einem niedrigen Schmelze-Massefließrate. Auf diese Weise macht man die Ergebnisse mit den Ergebnissen des Standardpolymers Inspire 153 vergleichbar und vermeidet so Unterschiede zwischen den PP- und den PE-Untersuchungen falsch zuzuordnen, die nur durch die Schmelze-Massefließrate hervorgerufen sind (siehe 5.9).

Auch der Einfluss weiterer Synergisten stellt eine Möglichkeit zur Verbesserung der Leistung des Radiklagenerators dar und soll weiter betrachtet werden. Dazu wählt man kommerzielle anorganische und phosphorbasierte Flammenschutzmittel, wobei darauf geachtet wird, verschiedene Oxidationsstufen und Funktionalitäten abzudecken.

Da das Molekül FR 300 einen hohen Schmelzpunkt hat und dementsprechend während der Extrusion nicht aufgeschmolzen wird, soll betrachtet werden, welchen Einfluss der Mahlgrad des Moleküls auf das FlammSchutzergebnis hat. In diesem Zuge wird auch eine besser dispergierbare Variante des Spirophosphats PCO 910 getestet.

Um den Effekt der Dispersion im Compound weiter zu bewerten, wird das Molekül FR 300 dahingehend verändert, dass es einen niedrigeren Schmelzpunkt hat und so während der Extrusion aufschmilzt und damit besser im Compound verteilt werden kann (siehe 5.12). Dieser wird mit den zuvor geprüften Synergisten getestet und verglichen.

Da die Möglichkeit des Abtropfens unter thermischer Belastung dem Anschein nach einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis der Brandprüfung hat, soll durch den Einsatz eines Antidrippingmittels, sowie eines Füllstoffs gezielt dem Abtropfen entgegengewirkt werden. Ist das Abtropfen tatsächlich entscheidend, so müsste sich die Leistung durch die Zugabe des Antidrippingmittels und des Füllstoffs sichtbar verschlechtern (siehe 5.13).

Auch der Einfluss durch die Zersetzungstemperatur des Radikalgenerators soll betrachtet werden. Hierfür wird ein Oxyimid mit einem deutlich höheren Zersetzungspunkt synthetisiert und mit bekannten Konzentrationen und PCO 900 getestet (siehe 5.14). Hier wäre nach der Theorie ein schwächeres Ergebnis zu erwarten. Denn zerfällt der Radikalgenerator erst bei hohen Temperaturen, geschieht dies in einem Bereich der näher am Flammpunkt der Polymermatrix liegt.

Abschließend soll anhand der gewonnenen Erkenntnisse und unter dem Gesichtspunkt der möglichen Radikale und dem damit verbundenen Abbau ein optimierter Radikalbildner betrachtet werden. Hierbei werden vorangegangene Versuche mit dem optimierten Radikalbildner wiederholt. Dazu gehören sowohl Versuche mit unterschiedlichen PP als auch PE Typen analog zu den Versuchen unter Abschnitt 5.8 und 5.9 als auch Versuche mit unterschiedlichen Phosphorsynergisten (siehe 5.15).

Da kommerzielle Radikalgeneratoren in Folien schon mit geringen Konzentrationen gute Ergebnisse liefern können, soll abschließend der optimierte Radikalgenerator in Folien getestet werden um so einen Vergleich zu den kommerziellen Radikalgeneratoren zu ziehen (siehe 5.15.6).

Tabelle 10: Optimierungsstrategie anhand der Ergebnisse aus Abschnitt 5.1 bis 5.6.

Matrix	Synergisten	Radikalgeneratoren
<ul style="list-style-type: none"> Molekulargewichte PP Homo PP Schlagzähmodifiziertes PP PE Typen HDPE LDPE LLDPE mPE Füllstoff Talk Antidripping PTFE 	<ul style="list-style-type: none"> Anorganische Flammschutzmittel Phosphororganische Flammschutzmittel Veränderte Dispergierfähigkeit der Synergisten 	<ul style="list-style-type: none"> O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester vermahlen (FR 300 m) Herabsetzen des Schmelzpunktes (O,O' Isophthaloyl-bis-N,N'phthalimidester (FR 301)) Zersetzungspunkt (1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihydro-4,8-ethenopyrrolo[3,4-f]isoindole-2,6(1H,3H)-diyl dibenzoat (BCDIE)) Optimierung Radikalgenerator (N-tosyloxyphthalimid (OS-1))

5.8. Einfluss der Fließfähigkeit des Matrixmaterials

In den vorangegangenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die flammhemmende Wirkung des Radikalgenerators direkt mit der Möglichkeit verbunden ist, dass das Matrixmaterial bereits bei niedrigeren Temperaturen abtropfen kann und so dem Brand das Material entzieht. Die bis hier betrachteten Ergebnisse wurden mit einem schlagzähmodifizierten Polypropylen mit einer Schmelze-Massefließrate von 2,3 g/10 min erreicht. Demnach dürfte sich nach den aufgestellten Thesen ein leichteres Abtropfen positiv auf die flammhemmende Wirkung der Compounds auswirken. Aus diesem Grund wählt man im Folgenden Matrixmaterialien aus, die eine Schmelze-Massefließrate von 12-13 g/10 min und 19 bzw. 35 g/10 min haben. Um hierzu einen breiteren Informationsgehalt zu sammeln, finden sowohl schlagzähmodifizierte Matrixmaterialien als auch ein Homopolymer Verwendung. Alle verwendeten Polymere sind zusammen mit ihren Schmelze-Massefließraten in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Verwendete PP Typen zur Bewertung des Einflusses der Schmelze-Massefließrate auf Compounds, die den Radikalgenerator FR 300 enthalten. (MFR in g/10 min mit 2,13 kg bei 230 °C)

MFR [g/10min]	Impact PP	MFR [g/10min]	HOMO PP
2.3	Inspire 153 (Braskem S.A.)	3	PP 525 P (Saudi Basic Industrie Corporation)
13	BE 170 CF (Borealis AG)	12	Moplen HP 500 N (Lyondellbasell Industries)
35	C7070 (Braskem S.A.)	19	PP 576 P (Saudi Basic Industrie Corporation)

Zunächst werden die Compounds des schlagzähmodifizierten Polypropylen untersucht. Hierbei wird sowohl der Effekt des reinen PCO 900 im Polymer, sowie der Mischungen aus PCO 900 und FR 300, betrachtet (Abbildung 51). Dabei ist bereits die Tendenz sichtbar, dass mit steigender Schmelze-Massefließrate eine bessere Klassifizierung erreicht wird. Es fällt jedoch auf, dass die Konzentrationen dieser Flammschutzmittel zu hoch angesetzt wurde um diesen Aspekt über die UL 94 Klassifizierung gut differenzieren zu können. Aus diesem Grund werden zu späterem Zeitpunkt identische Versuche mit einem anderen Synergisten durchgeführt, die den Effekt weiter verdeutlichen (siehe 5.10.3). Im Abbrennverhalten selbst ist jedoch ein Unterschied sichtbar. Es zeigt sich, dass die Proben mit steigender Schmelze-Massefließrate leichter nichtbrennend abtropfen und somit auch leichter eine gute Flammschutzklassifizierung erreichen.

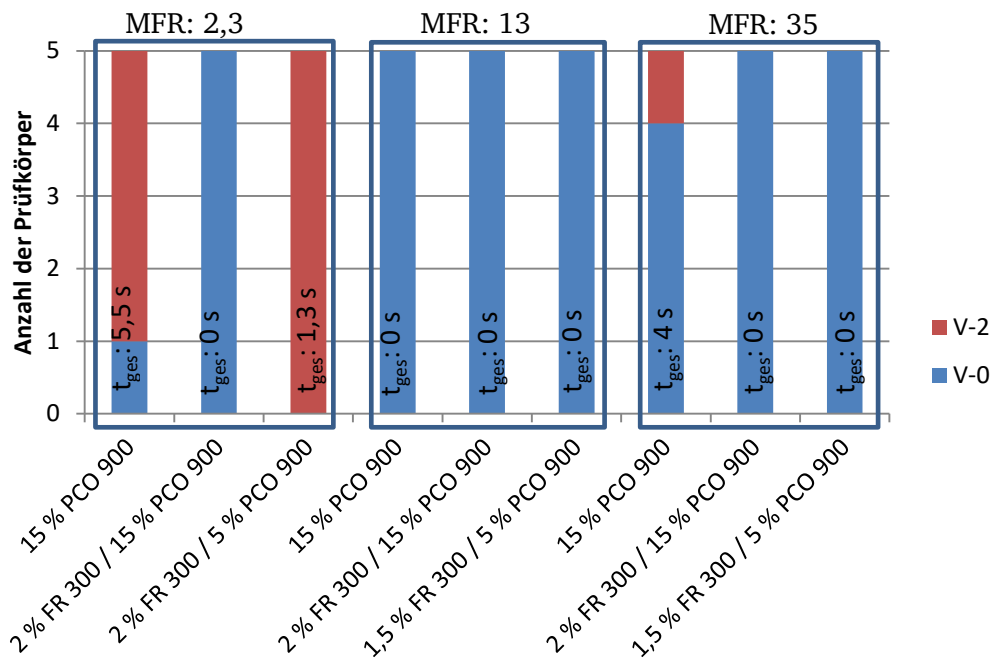


Abbildung 51: Compounds mit schlagzähmodifiziertem PP mit MFR-Werten von 3 g/10 min, 13 g/10 min und 35 g/10 min mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen an FR 300 und PCO 900.

Im nächsten Schritt werden Compounds einer homo Polypropylenmatrix mit unterschiedlichen Schmelze-Massefließraten untersucht. Für die Compounds, die 15 % PCO 900 enthalten kann man deutlich den Einfluss einer höheren Fließfähigkeit sehen. So verbessert sich der Flammenschutz mit der steigenden MFR (siehe Abbildung 52). Mit einem Wert von 3 g/10 min wird von fünf Proben dreimal eine V-0 Klassifizierung und zweimal eine V-2 Klassifizierung erzielt. Bei einer Schmelze-Massefließrate von 13 g/10 min verbessert sich dieses Ergebnis hin zu viermal V-0 und einmal V-2. Das beste Ergebnis, mit fünfmal V-0, wurde mit einem Melflowindex von 19 g/10 min erreicht. Auch hier ist die Konzentration von FR 300 und PCO 900 für eine eindeutige Aussage über den Einfluss der Fließfähigkeit zu hoch gewählt. Denn mit der getesteten Beladung erhält bereits das zähste Material mit 3 g/10 min die V-0 Klassifizierung.. Hierzu werden ergänzende Versuche in Abschnitt 5.10.3 gezeigt. Es ist jedoch bereits zu erkennen, dass sich eine höhere Schmelze-Massefließrate positiv auf das Flammchutzergebnis auswirkt.

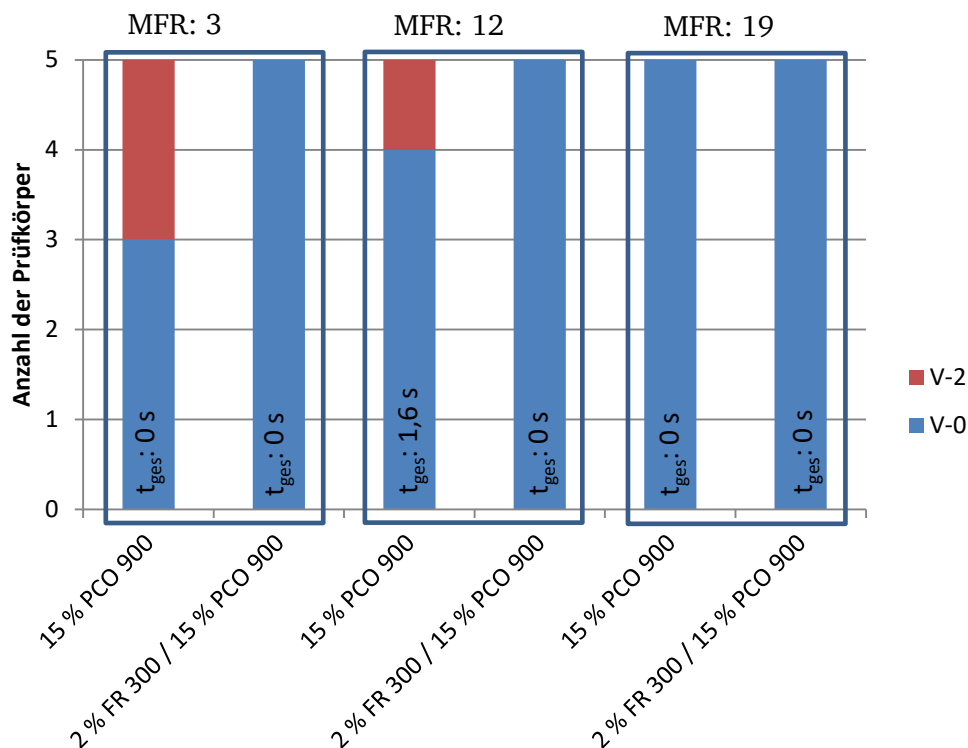


Abbildung 52: Brandergebnisse und Zusammensetzungen der Compounds mit homo Polypropylen mit MFR-Werten von 3 g/10 min, 12 g/10 min und 19 g/10 min mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen an FR 300 und PCO 900.

Demnach zeigt sich hier sowohl für das schlagzähmodifizierte als auch für das homo PP eine verbesserte flammhemmende Wirkung mit steigender Schmelze-Massefließrate des Matrixmaterials. Dies stützt ebenfalls die These des radikalgenerierenden Systems, indem ein frühes Abtropfen eine gute UL 94 Klassifizierung begünstigt, was mit einem höheren MFR leichter möglich ist.

5.9. Wirkung des Radikalgenerators O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300) in Polyethylen

Nachdem der Einfluss von FR 300 in Kombination mit PCO 900 in Polypropylen gezeigt wurde, soll im Folgenden überprüft werden, ob die Ergebnisse sich auch auf Polyethylen übertragen lassen. Da anhand der Versuche unter 5.8 festgestellt wurde, dass sich eine Polymermatrix mit einer niedrigen Schmelze-Massefließrate weniger leicht flamm schützen lässt als eine Polymermatrix mit einer hohen Fließfähigkeit, fällt die Wahl für diese Versuche auf Polymere mit einer Schmelze-Massefließrate von etwa 0,7 bis 2 g/10 min. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die Ergebnisse sich differenzieren lassen. Ausgewählt wurden ein HDPE mit 0,7 g/10 min, ein LDPE mit 2 g/10 min, ein LLDPE mit 1 g/10 min sowie ein mPE mit 2 g/10 min. Analog zu den vorangegangenen Versuchen wurde eine Konzentration von 15 % PCO 900 und eine Kombination von 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 eingesetzt. Für alle getesteten Compounds ist eine flammhemmende Wirkung sichtbar (siehe Abbildung 53).

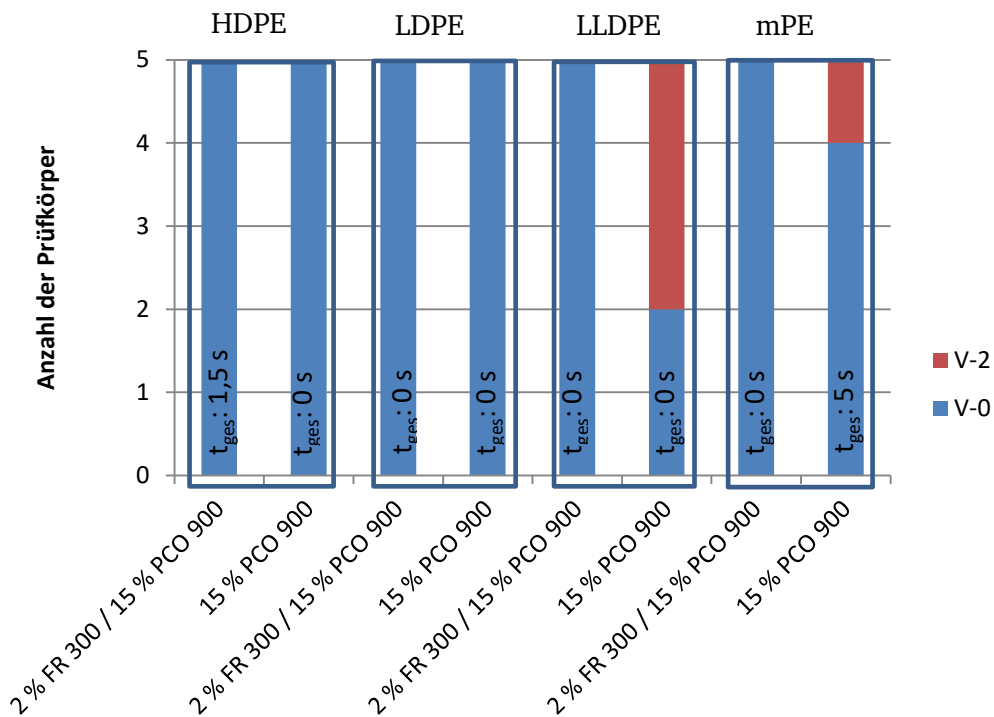


Abbildung 53: Brandergebnisse und Zusammensetzungen der Compounds von HDPE, LDPE, LLDPE und mPE mit einer Beladung von 15 % PCO 900 oder 2 % FR 300 zusammen mit 15 % PCO 900.

Um diese weiter zu verifizieren wurde HDPE als eines der Matrixmaterialien ausgewählt und weitere Mischungsverhältnisse von FR 300 und PCO 900 getestet (siehe Abbildung 54). Dabei wird ausgehend von den bereits bekannten Ergebnissen des Compounds mit 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 die Beladung variiert. Dafür wird unter anderem der Anteil an FR 300 konstant gehalten und der Anteil an PCO 900 schrittweise reduziert. Um ein vollständiges Bild zu erhalten werden zusätzlich die Verhältnisse an FR 300 und PCO 900 getauscht sowie im Verhältnis eins zu eins eingesetzt. Das Ausgangscompound mit 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 erreicht eine UL 94 V-0 Klassifizierung. Im nächsten Schritt wird der Anteil von PCO 900 auf 10 % und 8 % reduziert. Für das Compound mit 2 % FR 300 und 10 % PCO 900 wird immer noch eine V-0 Klassifizierung erzielt, es ist jedoch nicht mehr selbstverlöschend. Mit einer weiteren Absenkung von PCO 900 auf 8 % erhalten von fünf Proben lediglich drei eine V-0 und zwei eine V-2 Klassifizierung. Demnach kommt der Radikalgenerator FR 300 hier an sein Grenzen. Mit einer Erhöhung der Konzentration von FR 300 auf 4 %, resultiert das Compound wieder in einer V-0 Klassifizierung und ist selbstverlöschend.

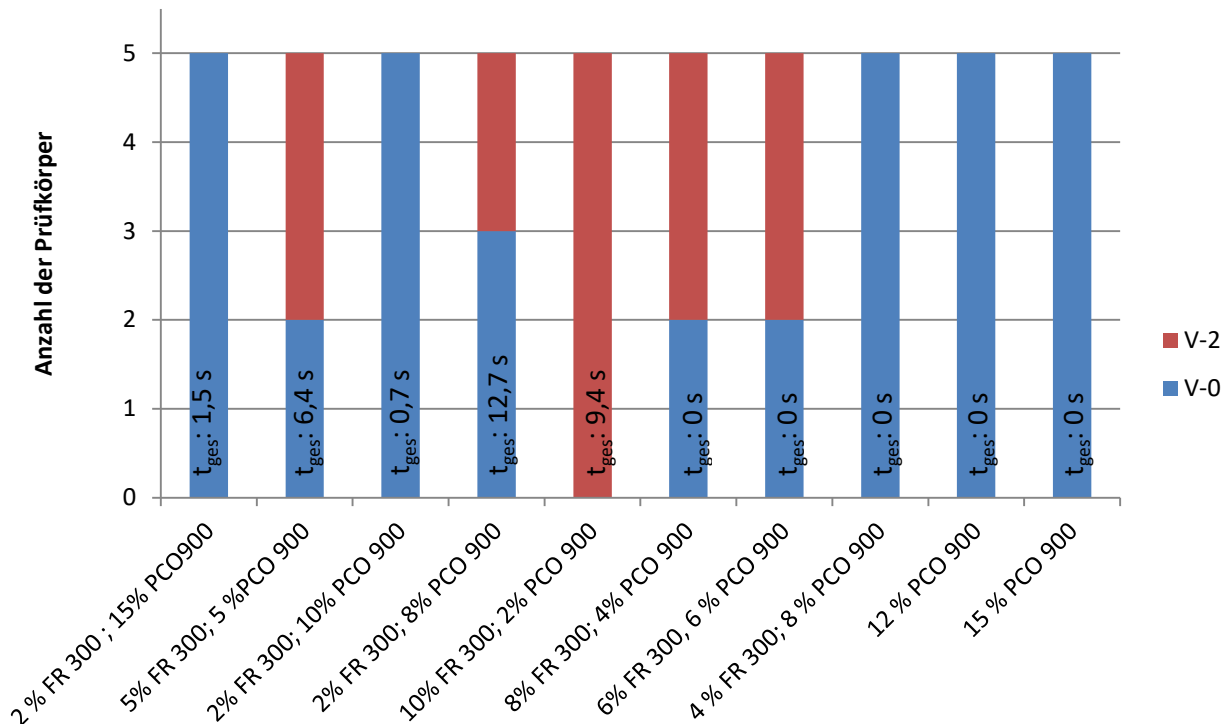


Abbildung 54: Brandergebnisse und Zusammensetzungen der HDPE-Compounds mit variierenden Konzentrationen an FR 300 und PCO 900.

Wird das Verhältnis von PCO 900 und FR 300 getauscht, fällt auf, dass die Klassifizierungen insgesamt schlechter ausfallen. Der Brand wird regelrecht beschleunigt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Resultaten aus den vorangegangenen Abschnitten überein. Setzt man die zwei Substanzen im Verhältnis 1:1 ein, erhält sowohl das Compound mit jeweils 5 Gewichtsprozenten als auch mit 6 Gewichtsprozenten zweimal eine V-0 Klassifizierung und dreimal V-2 Klassifizierungen. Demnach bringt hier auch das Erhöhen der Konzentration keine Verbesserung.

Zusätzlich werden die analogen Versuche auch mit LLDPE als Matrixmaterial durchgeführt (siehe Abbildung 55). Hierbei wird nur für das Compound mit 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 die V-0 Klassifizierung erreicht. Mit sinkendem Anteil an PCO 900 verschlechtert sich das Brandergebnis. Mit 2 % FR 300 und 8 % bzw. 5 % PCO 900 werden nur noch V-2 Klassifizierungen erreicht. Das gedrehte Verhältnis von 10 % FR 300 und 2 % PCO 900 erzielt umgekehrt nur die V-2 Klassifizierung. Werden die beiden Substanzen im Verhältnis eins zu eins mit jeweils 6 % eingesetzt, wird zweimal die V-0 Klassifizierung erhalten und dreimal die V-2 Klassifizierung. So zeigt sich deutlich, dass FR 300 mit dem Synergisten PCO 900 auch als Flammenschutzmittel für die unterschiedlichen PE Typen wirkt, wobei die Leistung von den Mischungsverhältnissen abhängig ist.

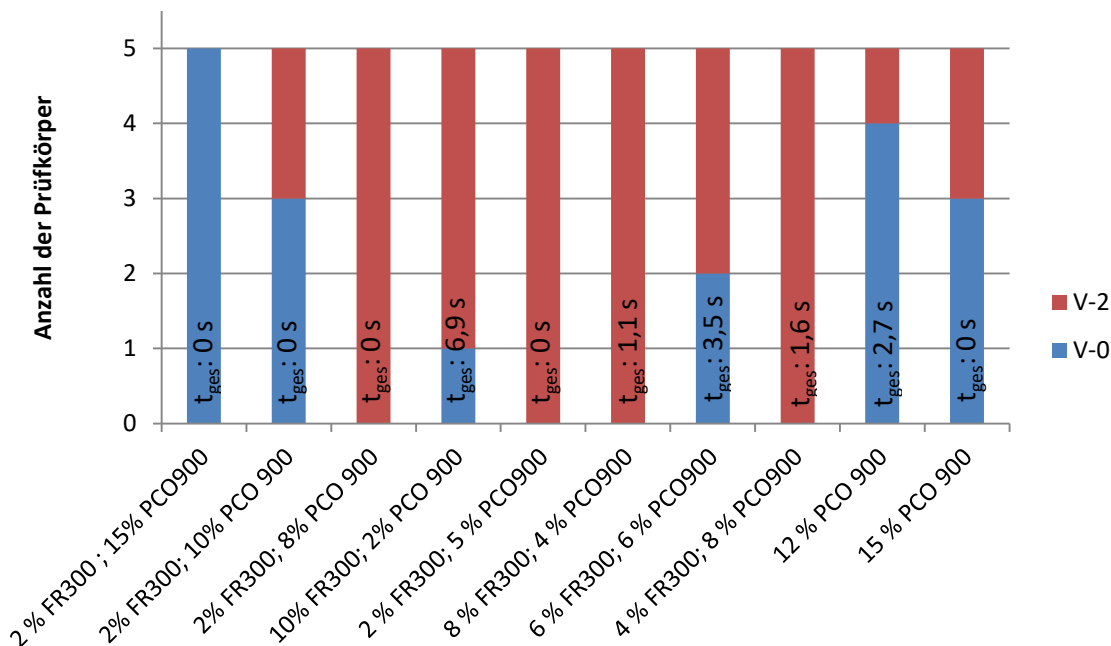


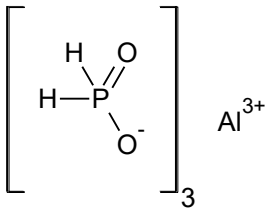
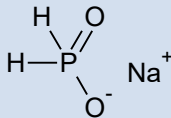
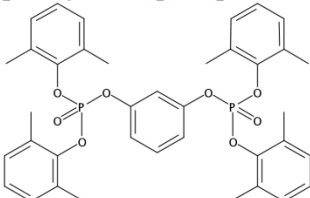
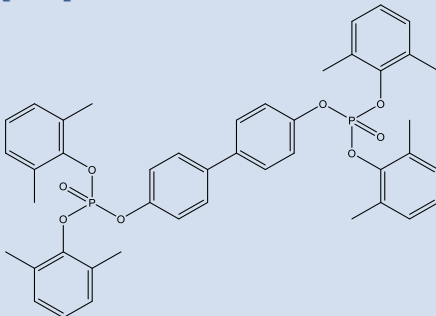

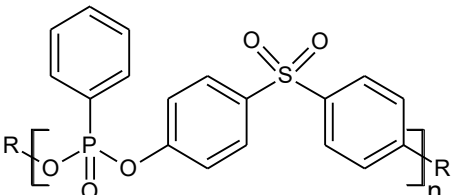
Abbildung 55: Brandergebnisse und Zusammensetzungen der LLDPE-Compounds mit variierenden Konzentrationen an FR 300 und PCO 900.

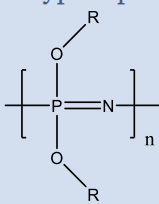
5.10. Identifizierung weiterer Synergisten für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)

In den Abschnitten 3.2.3 und 3.2.4 wurden unterschiedliche Möglichkeiten des Flammschutzes erläutert. Diese sollen ebenfalls in Kombination mit FR 300 getestet werden. Hierfür wählt man im Folgenden potenzielle kommerzielle Synergisten aus. Dazu gehören die gängigsten Metallhydroxide sowie phosphororganischer Verbindungen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen und Schmelz- und Zersetzungstemperaturen. Dies soll ein möglichst vollständiges Bild über die Möglichkeiten eines synergistischen Systems mit FR 300 abbilden.

Tabelle 12: Liste unterschiedlicher Klassen, Produktbezeichnungen und Stoffeigenschaften der getesteten kommerziellen Synergisten.

Klasse	Substanz	Produktbezeichnung	Stoffeigenschaften
Metallhydroxid	Al(OH) ₃ (ATH)	Apyral 40 CD (Nabaltec AG)	Smp / Zersetzung 230 °C
	Mg(OH) ₂ (MDH)	Magnifin H 10 (Martinswerk GmbH)	Smp / Zersetzung >300 °C
	AlO(OH) (Böhmit)	Actilox 200 SM (Nabaltec AG)	Smp / Zersetzung >300 °C

Hypophosphit (Phosphinat)	Aluminiumhypophosphit 	FR 005 (Qingdao Fusilin Chemical Science & Technology Co., LTD.)	Smp / Zersetzung 218 °C (P (III))
	Natriumhypophosphit 	Bruggolen H 10 (L. Bruggemann GmbH & Co. KG)	Smp / Zersetzung 310 °C (P (III))
Organo- phosphat	Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m- phenylenbisphosphat 	PX-200 (Daihachi Chemical Industry Co., LTD.)	Smp 99 °C Zersetzung 300 °C (P (V))
	4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat) 	PX-202 (Daihachi Chemical Industry Co., LTD.))	Smp 188 °C Zersetzung 400 °C (P(V))
Hypophosphit / Organo- phosphat	Aluminumhypophosphit / Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m- phenylenbisphosphat	Phoslite B 85 AX (Italmatch Chemicals Group)	
Organo- phosphonat	Dimethylspirophosphat 	Aflammit PCO 900 / PCO 910 (Thor GmbH)	Smp / Zersetzung P (V)
	Poly[oxy(phenylphosphinyliden)o- xy-1,4-phenylensulfonyl-1,4- phenylen] 	PSPPP (Qingdao Fusilin Chemical Science & Technology Co., LTD.)	Smp / Zersetzung 380 °C (P (V))

Phosphazenen	Polyphosphazenen	SPB-100 (Otsuka Chemical Co., LTD.)	Smp 110 °C Zersetzung 350 °C (P (V))
	 $\left[\text{P}(\text{N})_2(\text{OR})_2 \right]_n$		
	R = Phenyl		

5.10.1. Metallhydroxide als Synergist für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)

Die Wirkung von Metallhydroxiden wurde in Abschnitt 3.2.4 erläutert. Sie beruht auf Freiwerden von Wasser unter einer endothermen Reaktion. Getestet wurden hier Aluminiumhydroxid (ATH), Magnesiumhydroxid und Böhmit. Dabei hat Aluminiumhydroxid die geringste thermische Stabilität mit einer Zersetzungstemperatur von 230 °C, während die Zersetzungstemperaturen von Magnesiumhydroxid und Böhmit oberhalb von 300 °C liegen (siehe Tabelle 1). Metallhydroxide müssen für ein gutes Ergebnis in großen Mengen eingesetzt werden. Es wird geprüft, ob die notwendige Menge anorganischer Flammenschutzmittel, die 60 %-80 % beträgt, durch die Zugabe von FR 300 reduziert werden kann. Daher arbeitet man 2 % FR 300 mit jeweils 30 % Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid und Böhmit in dem für diese Arbeit ausgewählten Standard-PP ein. Bei den Brandtests dieser Compounds erreicht jedoch lediglich das Compound mit ATH eine UL-94 V-2 Klassifizierung (siehe Tabelle 13). Die Proben resultieren in einer Gesamtbrennzeit für alle fünf Probestäbe von 40,7 Sekunden. Die vergleichbaren Compounds mit Magnesiumhydroxid und Böhmit brennen vollständig ab und erlangen keine UL-94 Klassifizierung. Aus diesem Grund wird im nächsten Schritt für diese Compounds eine höhere Konzentration von 35 % der anorganischen Komponente ausgewählt. Diese Erhöhung liefert jedoch ein identisches Ergebnis, mit vollständig abbrennenden Proben bei Magnesiumhydroxid und Böhmit. Demnach erzielt nur die Kombination mit ATH eine UL 94 Klassifizierung. Daher werden weitere Versuche mit ATH und FR 300 durchgeführt. Die Konzentration an FR 300 wird in Schritten von 1,5 % bis auf 0,5 % reduziert und das ATH bis auf 25 % herabgesetzt. Besonders hervorzuheben sind hier die Ergebnisse der Compounds mit 1,5 % FR 300 und 30 % ATH, sowie mit 0,5 % FR 300 und 30 % ATH. Diese Compounds zeigen sehr kurze Brandzeiten von 7,9 und 14,9 Sekunden in Summe für alle fünf Probestäbe. Dies ist eine erhebliche Verbesserung der Performance bei einer geringen Konzentration an Flammenschutzmittel. Eine UL 94 V-0 Klassifizierung erlangt dieses System jedoch nicht. Das Compound mit 1 % FR 300 und 30 % ATH kommt während des Flammtests auf eine Temperatur von 470 °C bis 490 °C (siehe Abbildung 56).

Die Compounds mit den anorganischen Flammenschutzmitteln unterscheiden sich im Abtropfverhalten von den Compounds mit den organischen Flammenschutzmitteln. Oft ist es hier eher das Abtropfen eines größeren Schmelzbereichs des Probenstabes zu sehen, als das feine Abtropfen kleiner Tropfen wie bei den Verbindungen mit den Kombinationen aus phosphororganischen Verbindungen und FR 300.

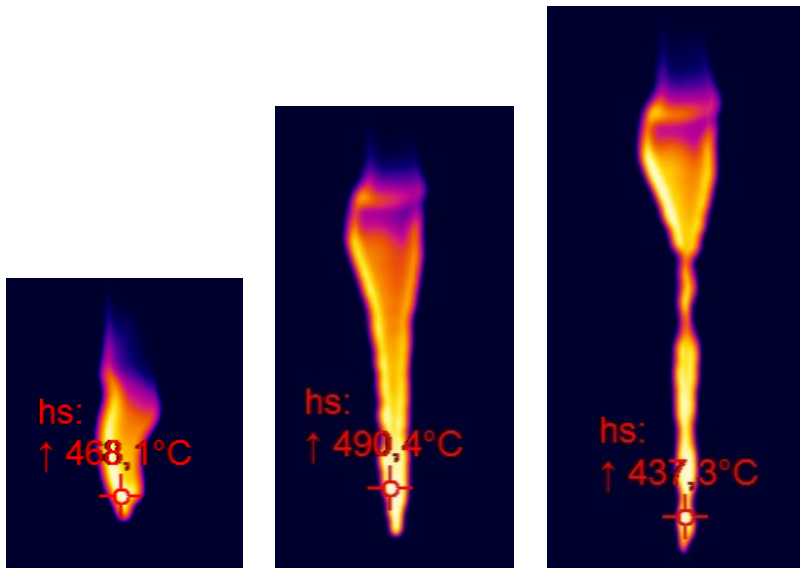


Abbildung 56: Abtropfverhalten und Temperaturen eines PP-Compounds mit 1 % FR 300 und 30 % ATH während des UL 94 Brandtests. (hs:-Hot Spot)

Tabelle 13: Brandergebnisse und Zusammensetzungen der PP-Compounds mit FR 300, ATH, MDH und Böhmit.

	Gewichts-%	Erste mittlere Brandzeit [s]	Zweite mittlere Brandzeit [s]	Gesamtbrandzeit von fünf Proben [s]	UL 94 Klassifizierung
FR 300	2 %			579,5	nc
AlO(OH)	30 %				
PP	67,7 %				
FR 300	2 %	7,4	0,8	40,7	V-2
Al(OH) ₃	30 %				
PP	67,7 %				
FR 300	2 %			345,6	nc
Mg(OH) ₂	30 %				
PP	67,7 %				
FR 300	2 %				nc
AlO(OH)	35 %				
PP	62,7 %				
FR 300	2 %				nc
Mg(OH) ₂	35 %				
PP	62,7 %				
FR 300	1 %	6,7	1,9	42,9	4 x V-2 1 x V-0
Al(OH) ₃	30 %				
PP	68,7 %				
FR 300	1,5 %	1,6	0	7,9	V-2
Al(OH) ₃	30 %				
PP	68,7 %				
FR 300	0,5 %	2,5	0,4	14,3	V-2
Al(OH) ₃	30 %				
PP	69,7 %				

FR 300	1 %				
Al(OH) ₃	25 %	6,4	14,8	105,9	V-2
PP	73,7				
FR 300	-				
Al(OH) ₃	30 %			204,4	nc
PP	69,7 %				

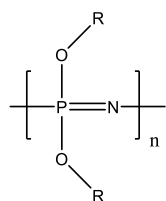
Eine mögliche Ursache hierfür sind die Zersetzungstemperaturen der anorganischen Flammschutzmittel. In den Versuchen mit der Wärmebildkamera unter 5.6 hat sich gezeigt, dass die guten Flammschutzergebnisse von FR 300 in Verbindung mit einer niedrigen Temperatur und der Möglichkeit stehen, bereits bei dieser abzutropfen. ATH zerfällt bereits bei 230 °C und kann daher bereits bei einer niedrigeren Temperatur seine flammschützende Wirkung zeigen. Zusätzlich tritt der Effekt von FR 300 im gleichen Temperaturbereich auf. Magnesiumhydroxid und Böhmit zerfallen jedoch erst bei Temperaturen oberhalb von 300 °C, womit die Reaktionen, die in einem Brandzyklus ablaufen, schon weiter vorangeschritten sind, was zu einer geringeren flammhemmenden Wirkung führt. Eine weitere mögliche Ursache kann die Menge an frei werdendem Wasser sein, dies kühlt zum einen den Brand und verdünnt zum anderen die Gasphase. Da pro ATH-Molekül eine größere Menge an Wasser frei wird, zeigt es hier eventuell einen größeren Effekt.

5.10.2. Identifizierung weiterer Synergisten - phosphororganische Verbindungen

Da sich für die Kombination aus FR 300 und PCO 900 eine erhöhte Aktivität und eine gute Flammschutzeigenschaft gezeigt hat, werden nun weitere Phosphorverbindungen auf ihre Funktion hin überprüft. Dazu werden Phosphorverbindungen mit Oxidationsstufen von III und V ausgewählt. Diese Synergisten weisen nur teilweise einen Schmelzpunkt auf, welche zwischen 90 °C und 188 °C liegen. Die Zersetzungspunkte der Substanzen variieren dabei zwischen 218 °C und 400 °C.

5.10.3. Phosphazen als Synergist für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)

Zusätzlich zu der zuvor geprüften phosphororganischen Verbindung PCO 900 wird ein Phosphazen getestet. Dabei handelt es sich um SPB-100 (siehe Abbildung 57), ein Phenoxyphosphazenoligomer mit der Oxidationsstufe V analog zu PCO 900. Die Phenylgruppen des Moleküls dienen als hydrophobe Barriere und verleihen dem Molekül so eine hydrolytische Stabilität. Das Material schmilzt bei einer Temperatur von 110 °C und beginnt sich ab einer Temperatur von größer 350 °C thermisch zu zersetzen. Demnach ist das Molekül zum einen thermisch stabil genug um in Polyolefine eingearbeitet zu werden, zum anderen schmilzt das Material bei der Verarbeitung auf, was zu einer guten Dispergierung führt.



R = Phenyl

Abbildung 57: Abbildung des Moleküls SPB-100 (Daihachi).

Bei den Zusammensetzungen der Compounds wurden Konzentrationen von 2 % FR 300 und 8 % SPB-100, 1 % FR 300 und 9 % SPB-100, 5 % FR 300 und 5 % SPB-100 und 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 ausgewählt. Um die Ergebnisse besser bewerten zu können, werden Nullproben mit jeweils 10 % SPB-100 bzw. 15 % SPB-100, was der Gesamtbeladung der anderen Compounds entspricht, hergestellt und geprüft (Abbildung 58). Alle hier getesteten Compounds sind selbstverlöschend.

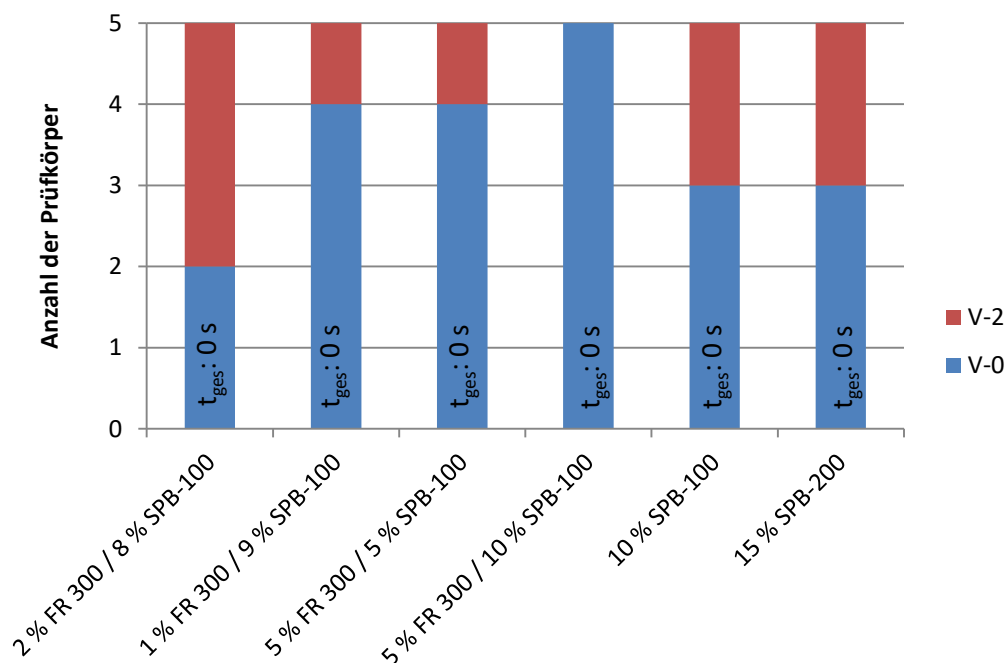


Abbildung 58: UL-94 Brandergebnisse und Zusammensetzungen der PP-Compounds mit FR 300 und SPB-100.

Die Blindproben mit 10 % bzw. 15 % SPB-100 erreichen dreimal eine V-0 und zweimal eine V-2 Klassifizierung. Der Gesamtbeladung mit 10 % sind die Proben mit 1 % FR 300 und 9 % SPB-100, bzw. 5 % FR 300 und 5 % SPB-100, entgegenzustellen. Diese Proben erzielen viermal eine V-0 Klassifizierung und einmal eine V-2 Klassifizierung. Damit liefert diese Rezeptur ein etwas besseres Ergebnis als die identische Gesamtbeladung ohne FR 300. Das beste Ergebnis, die UL 94 V-0 Klassifizierung, wird mit einer Beladung von 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 erhalten.

In der thermogravimetrischen Analyse zeigen die Compounds, wie schon in Abschnitt 5.1, Unterschiede im Abbauverhalten, die mit den Ergebnissen des Brandtests korrelieren (siehe Abbildung 59). Das Compound mit 2 % FR 300 und 8 % SPB-100 hat mit drei V-2 und zwei V-0 Klassifizierungen die schwächste Performance, bezogen auf die flammhemmende Wirkung. Sie ist demnach schwächer als die Leistung der Blindproben mit 10 % bzw. 15 % SPB-100. Das Compound mit 2 % FR 300 und 8 % SPB-100 beginnt als Letztes mit dem Abbau der Masse. Für das Compound mit dem besten Ergebnis des Flammstutzttests ist als Erstes ein Massenverlust sichtbar. Was mit den Ergebnissen korreliert, die bereits für das System aus FR 300 und PCO 900 erhalten wurden (siehe Absatz 5.1).

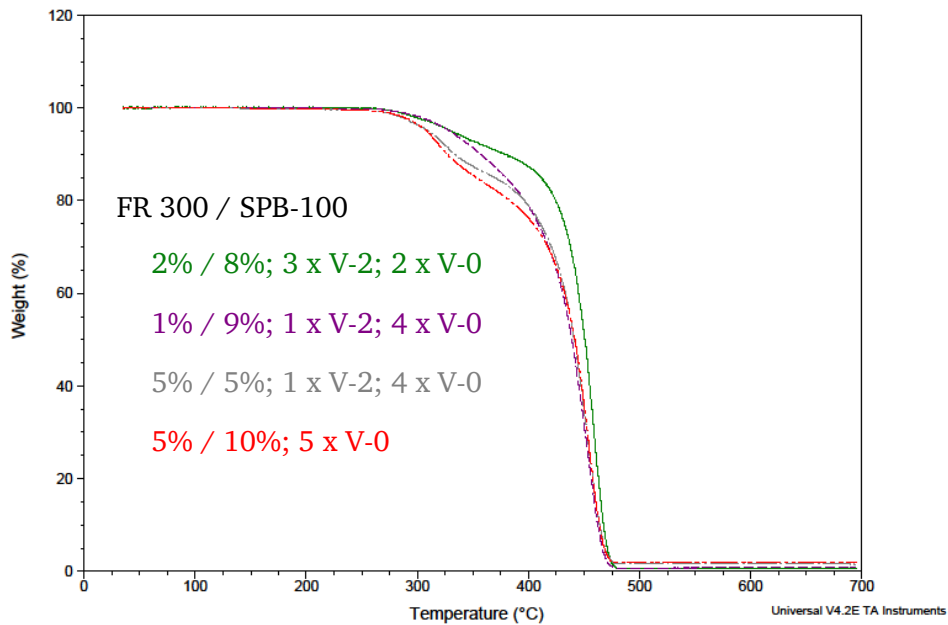


Abbildung 59: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an FR 300 und SPB-100.

In den vorangegangenen Versuchen unter Abschnitt 5.2 hat sich ein Zusammenhang der UL-94 Klassifizierungen, den Mischungen aus FR 300 und PCO 900, und den Peakflächen der simultanen TGA/DSC Messungen gezeigt. Analog zu diesen Versuchen werden die Mischungen aus SPB-100 und FR 300 untersucht (siehe Abbildung 60). Für diese Mischungen sind Signale im Temperaturbereich um 350 °C sichtbar, die sich für die einzelnen Proben in ihrer Intensität unterscheiden.

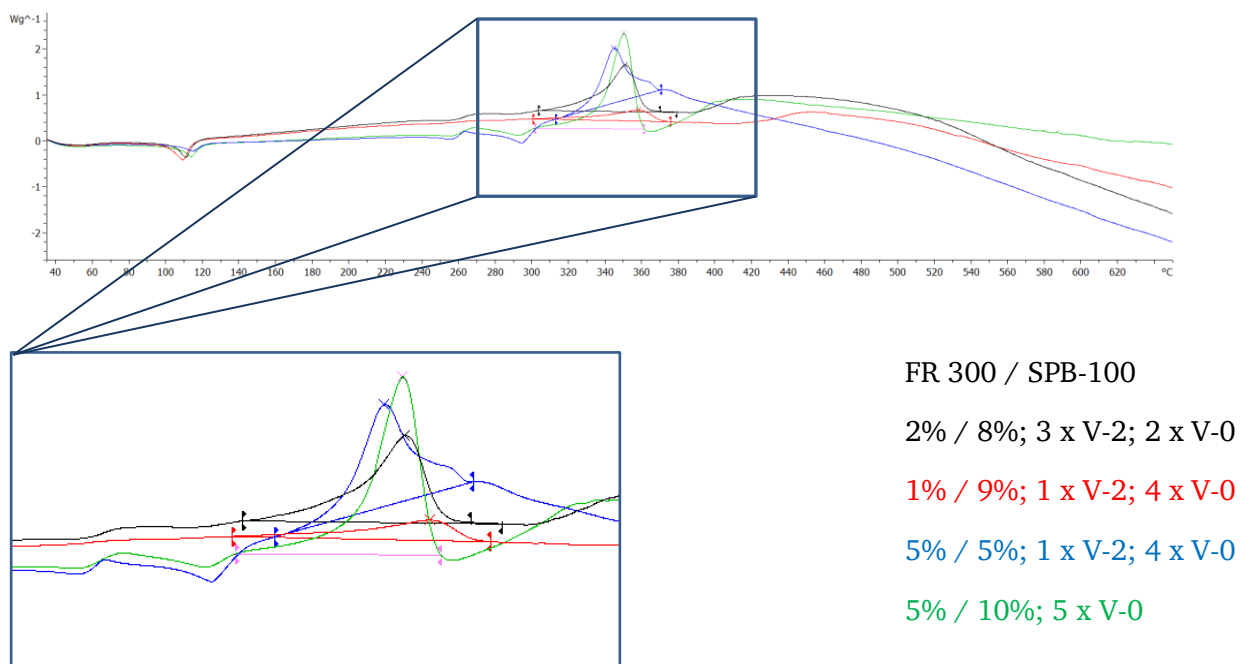


Abbildung 60: DSC Messungen der Mischungen von 2:8 (schwarz); 1:9 (rot); 5:5 (blau) und 5:10 (grün) von FR 300 und SPB-100.

Die entsprechenden Peakflächen, mit den zugehörigen Mischungsverhältnissen und Ergebnissen der Brandprüfungen, sind in Tabelle 14 aufgeführt. Dabei korreliert die Größe der Peakfläche mit den erhaltenen Ergebnissen der Brandprüfung. Das beste Brandergebnis erreicht, wie oben erwähnt, mit einer V-0 Klassifizierung, das Compound mit 5 % FR 300 und 10 % SPB-100. Die zu diesem Compound analoge Mischung der beiden Substanzen FR 300 und SPB-100 liefert mit 351,2 J/g (grün) die größte Energie, die ihr Maximum bei 350 °C hat. Die Mischung mit 5 % FR 300 und 5 % SPB-100 verpasst diese Klassifizierung mit viermal V-0 und einmal V-2 knapp, setzt aber mit 134,3 J/g (blau) eine wesentlich geringere Menge an Energie frei. Die Maxima der Kurven befinden sich für alle Compounds im gleichen Temperaturbereich. Die Mischung von 1 % FR 300 und 9 % SPB-100 erzielt die identische Klassifizierung wie die Mischung des Verhältnisses 5:5, jedoch mit einer geringeren, frei werdenden Energie. Dies ist aber eher auf Schwierigkeiten beim Herstellen der Mischungen und Abwiegen der Proben zurückzuführen, da das Material SPB-100 stark klumpt und sich nur schlecht mit dem Material FR 300 verreiben lässt. Die Menge an FR 300 in diesem Compound ist nur sehr gering und die Mischeigenschaften der zwei Substanzen nur bedingt geeignet, was beim Einarbeiten in ein Matrixmaterial allerdings keine Rolle spielt, da SPB-100 während der Verarbeitung aufschmilzt und sich so gut dispergieren lässt. Demnach ist das Ergebnis von der 1:9 Mischung als Ausreißer zu betrachten. Das Compound mit 2 % FR 300 und 8 % SPB-100 bekommt dreimal eine V-2 und zweimal die V-0 Klassifizierung. Dabei wird eine Energie von 129,4 J/g frei. Somit verbessern sich, mit einer größeren, frei werdenden Energie, die UL 94 Klassifizierungen. Bei den Versuchen mit PCO 900 und FR 300 ist ebenfalls ein Zusammenhang der Peakflächen und den damit verbundenen Energien zu den Ergebnissen der UL-94 Untersuchungen sichtbar, jedoch mit einem umgekehrten Verlauf. Je geringer dort die frei werdende Energie, desto besser ist das Brandergebnis. Hierin unterscheiden sich die beiden Synergisten, denn je mehr Energie bei der Reaktion zwischen dem Phosphazenen und dem Radikalgenerator frei wird, umso effizienter verläuft sie, bzw. umso ausgeglichener ist das Verhältnis der Synergisten zueinander, da durch SPB-100 weder Energie frei noch verbraucht wird. Für die Mischung aus FR 300 und PCO 900 spricht ein exothermer Verlauf in diesem Temperaturbereich dahingegen für ein unausgewogenes Verhältnis der beiden Substanzen zueinander, da PCO 900 alleine ein endothermes Signal in diesem Bereich zeigt.

Tabelle 14: Energien der Peakflächen, der simultanen TGA/DSC Untersuchung, der unterschiedlichen Mischungen von SPB-100 und FR 300, mit den jeweiligen Ergebnissen der UL-94 Prüfungen.

Mischungsverhältnis FR 300 : SPB-100	Farbe	Energie	UL-94 Klassifizierung
2 % / 8 %	schwarz	129,4 J/g	3 x V-2 2 x V-0
1 % / 9 %	rot	42,8 J/g	1 x V-2 4 x V-0
5 % / 5 %	blau	134,3 J/g	1 x V-2 4 x V-0
5 % / 10 %	grün	351,2 J/g	5 x V-0

In Abschnitt 5.3 zeigte sich für die Mischung aus FR 300 und PCO 900 ein Effekt beim Zerfall unter thermischer Belastung. Diese Versuche werden mit der Kombination aus FR 300 und SPB-100 wiederholt. Da in den Untersuchungen der simultanen TGA/DSC für den Reaktionspeak ein Maximum bei 350 °C sichtbar ist, beginnen die Messungen bei 260 °C und gehen bis hin zu 350 °C. Wie in den vorangegangenen NMR-Versuchen temperiert man die Proben für jeweils 3 Minuten bei der entsprechenden Temperatur unter Raumluft.

Zunächst wird hier die Komponente SPB-100 betrachtet (siehe Abbildung 121). Diese verändert sich, ausgehend von der ungetemperten Probe, bis hin zu einer Temperatur von 350 °C in ihren Signalen im ^1H -NMR-Spektrum nicht. Was ebenfalls das Ergebnis des ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt (Abbildung 122). Dieses Spektrum weist ebenfalls keine Änderung in der Verschiebung oder Intensität der Signale auf.

Die entsprechenden Spektren von FR 300 sind in Abbildung 20 und Abbildung 21 gezeigt. Die Mischungen werden im Verhältnis 1:2 angesetzt, was dem Verhältnis des am besten geprüften Compounds mit einer Beladung von 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 entspricht, welches eine UL-94 V-0 Klassifizierung erreicht. Die getemperten Spektren der Mischung von SPB-100 und FR 300 sind in Abbildung 61 zu sehen. Hier wird deutlich, dass erst ab einer Temperatur von 330 °C bis 350 °C eine deutliche Veränderung in den Spektren auftritt. Dieser Temperaturbereich ist identisch mit dem Bereich des Reaktionssignals des DSC-Spektrums der Mischung, bei dem in diesem Temperaturbereich ein exothermer Reaktionspeak zu sehen ist. Zur Bewertung der Zersetzung wird wieder die Peakfläche des Abbauproduktes Phthalimid verwendet, welches bei einer Verschiebung von 7,84 ppm sichtbar ist. Die entsprechende Vergrößerung ist in Abbildung 63 dargestellt.

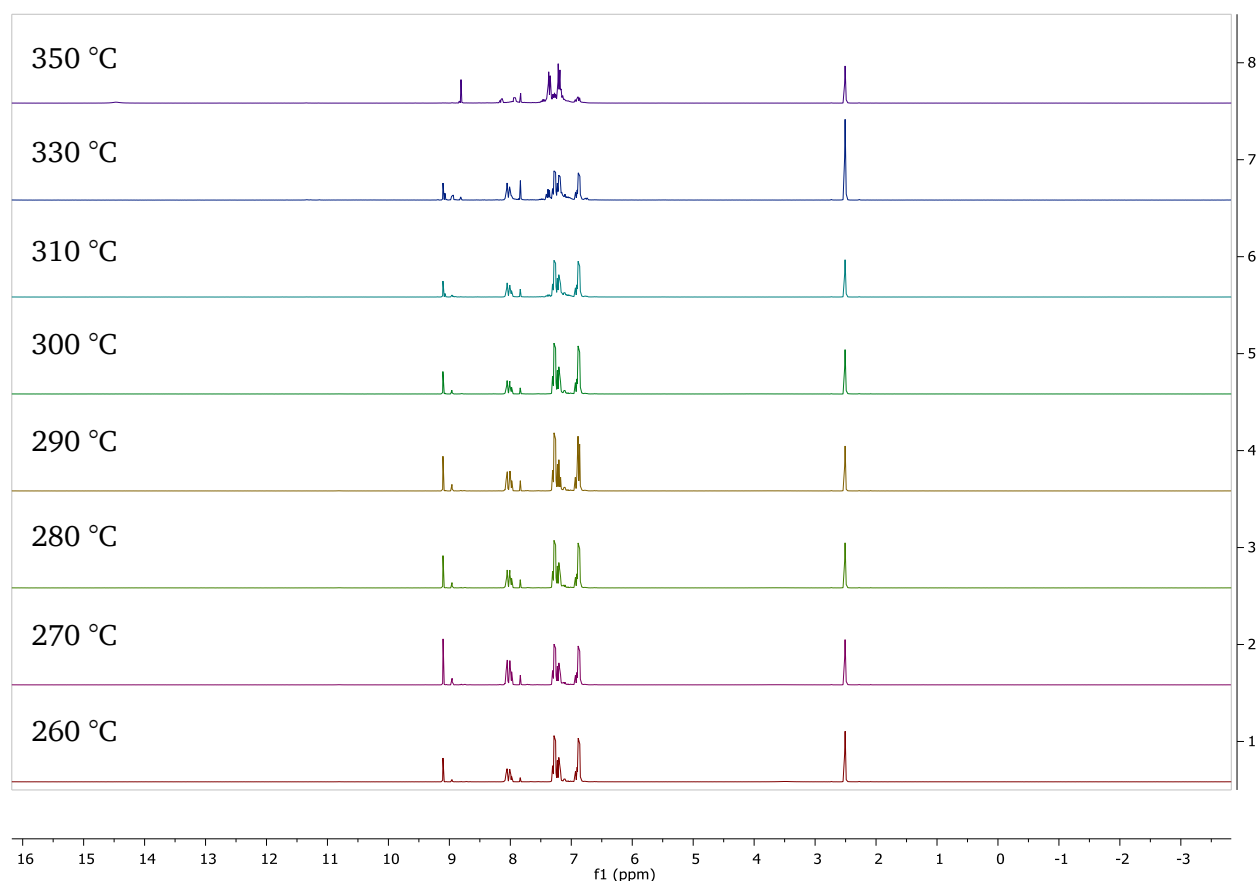


Abbildung 61: ^1H -NMR-Spektren einer Mischung von FR 300 und SPB-100 im Verhältnis 1:2 nach 3 minütigem Tempern zwischen 260 °C und 350 °C bei 300 MHz.

Betrachtet man das ^{31}P -NMR-Spektrum der oben beschriebenen Mischung von FR 300 und SPB-100, wird ab einer Temperatur von 350 °C eine Veränderung deutlich. Ab hier sind neue Phosphorsignale sichtbar (siehe Abbildung 62). Dieser Temperaturbereich fällt ebenfalls mit dem Temperaturbereich des exothermen Reaktionspeaks der simultanen TGA/DSC Messung zusammen. Unter thermischer Belastung nimmt die Intensität des Signals bei der Verschiebung von 8,6 ppm deutlich ab. Auch das schwächere Signal bei 12,4 ppm verliert an Intensität. Dafür entsteht ein neues Signal bei 12,2 ppm. Dieses Signal erscheint ab einer Temperatur von 310 °C und gewinnt mit ansteigender Temperatur

weiter an Intensität. Die Temperatur befindet sich in demselben Bereich wie die der Untersuchungen mittels simultaner TGA/DSC. Da es sich bei SPB-100 um Oligomere mit unterschiedlichen Kettenlängen handelt, sind die neu entstanden Signale nicht explizit zuzuordnen. Jedoch liegen in diesem Bereich Phosphorsignale von nur noch einseitig substituierten Molekülen und vernetzten Strukturen des Polyphosphazens.^[151] Für die vernetzten Strukturen können Phosphorsignale bei -12,2 ppm, sowie für die Moleküle mit einer Phenoleinheit und einem Chlorrest ein Signal bei -17,2 ppm detektiert werden, gemessen bei 300 MHz in D₂O.^[151] Auch der Phosphor der Endgruppen dieser Struktur kann im Bereich von -17 ppm detektiert werden, gemessen bei 400 MHz in CDCl₃.^[152]

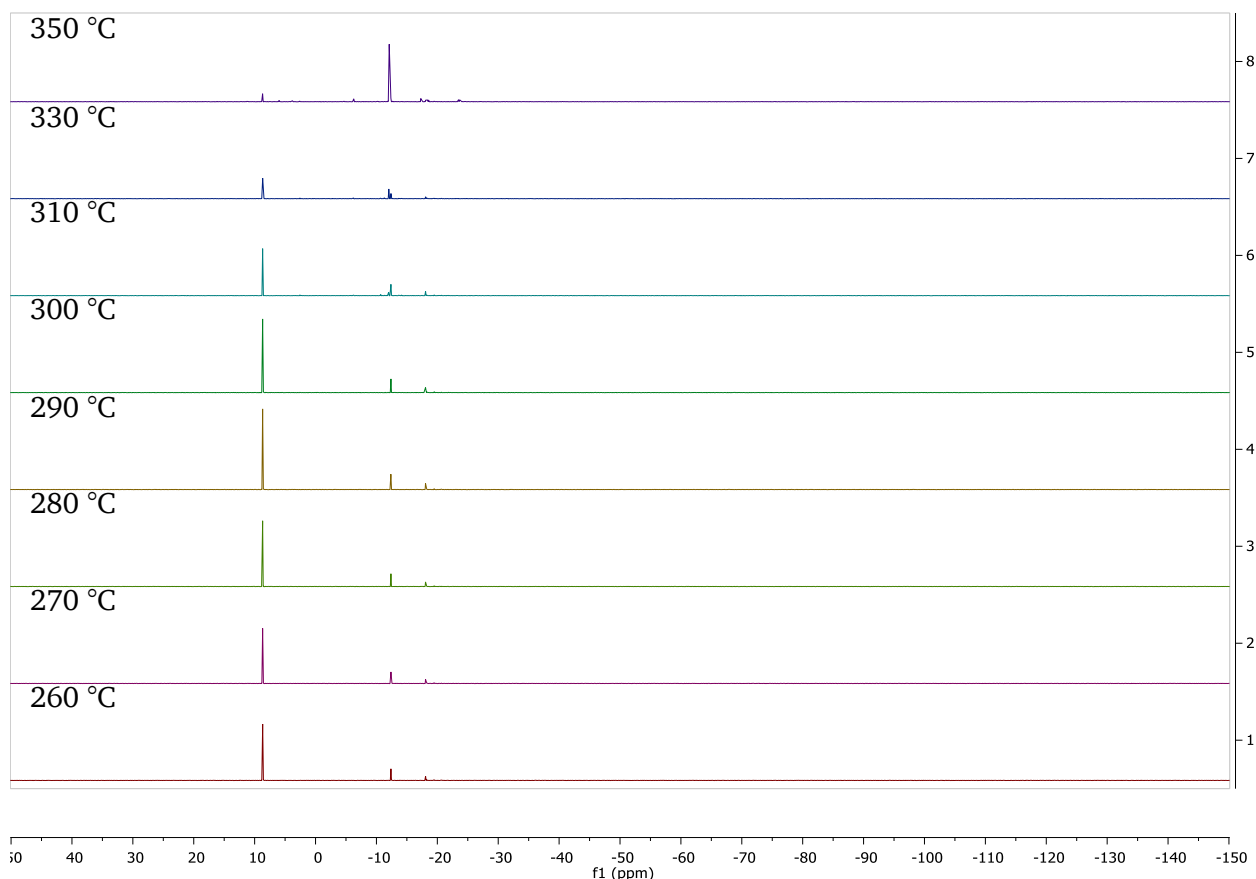


Abbildung 62: ³¹P-NMR-Spektren einer Mischung von FR 300 und SPB-100 im Verhältnis 1:2 nach 3 minütigem Tempern zwischen 260 °C und 350 °C bei 300 MHz.

Anhand dieser Signale besteht die Möglichkeit, dass es durch thermische Belastung der Mischung aus SPB-100 und FR 300 zur Abspaltung der Phenolseitengruppen des Polyphosphazens kommt. Eine weitere Möglichkeit liegt in einer Vernetzung des Polyphosphazens oder in der Spaltung der Ketten. Dies kann durch den Zerfall des Radikalgenerators FR 300 begünstigt werden. Da SPB-100 sich ohne die Anwesenheit von FR 300 unter der getesteten thermischen Belastung nicht verändert, ist eine Beeinflussung über den Radikalbildner eine Erklärung für die Signale im ³¹P-NMR-Spektrum.

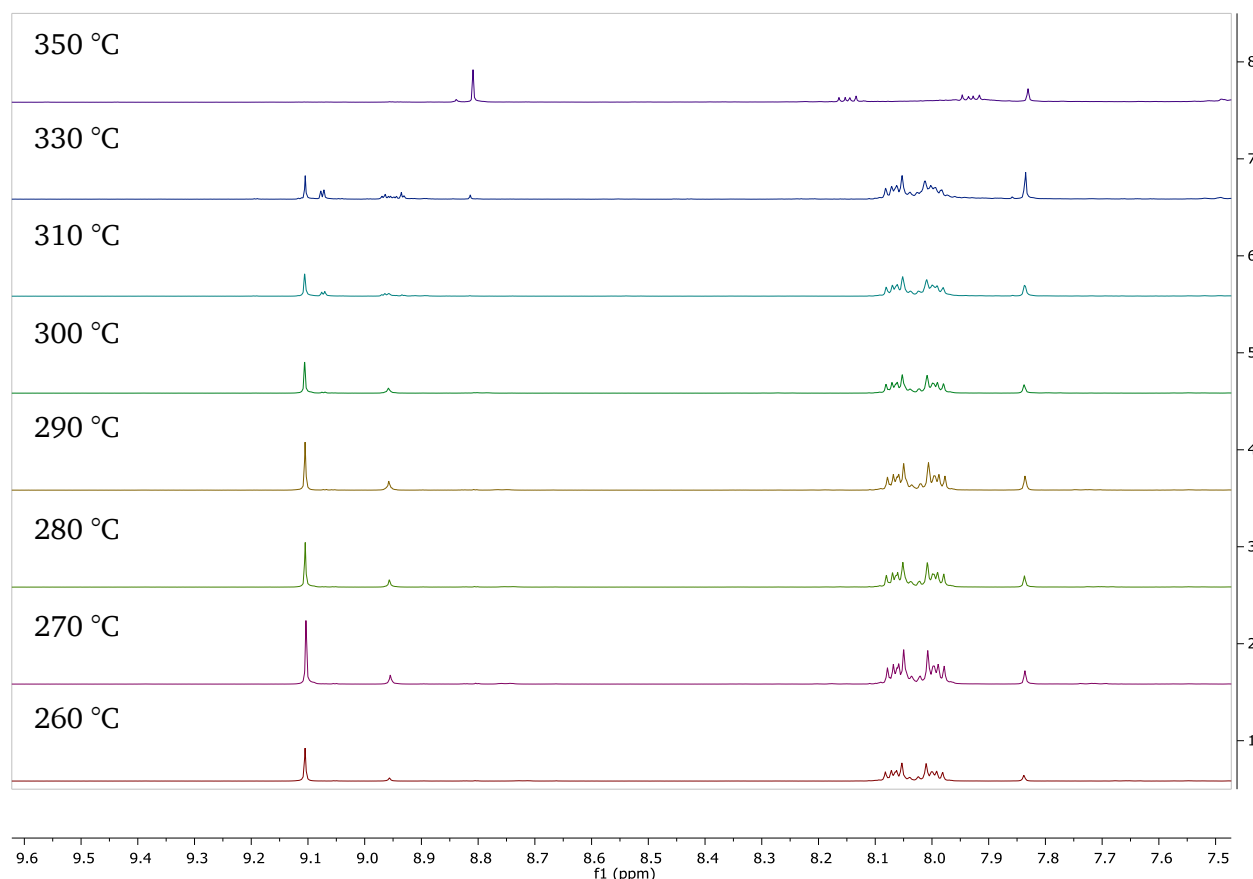


Abbildung 63: Vergrößerung der ^1H -NMR-Spektren der Mischung von FR 300 und SPB-100 im Verhältnis 1:2 nach 3 minütigem Tempern zwischen 260 °C und 350 °C bei 300 MHz.

Um den Effekt zu beurteilen und zu quantifizieren, werden die Peakflächen des ^1H -NMR-Spektrums bei einer Verschiebung von 8,02 ppm und 7,84 ppm ins Verhältnis zueinander gesetzt (siehe Abbildung 123). Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Die Flächen der unbehandelten Proben haben ein Flächenverhältnis von 1:0,04. Von 260 °C bis 300 °C liegen sowohl das reine FR 300 als auch die Mischung von FR 300 mit SPB-100 im Bereich von 1:0,05 bis 1:0,09. Hier hat die Kombination der beiden Substanzen keinen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. Ab einer Temperatur von 310 °C ist ein kleiner Unterschied sichtbar. FR 300 allein erreicht ein Verhältnis der Flächen von 1:0,08, was keine Veränderung zu den vorangegangenen Temperaturen bedeutet. Die Mischung aus FR 300 und SPB-100 zeigt hier erste Änderungen im Abbau. Hier wird ein Verhältnis der Flächen von 1:0,12 erhalten. Bei einer Temperatur von 330 °C kommt, mit einem Verhältnis von 1:0,07 für reines FR 300 und 1:0,19 für die Mischung der beiden Substanzen, ein noch deutlicherer Unterschied zum Vorschein.

In den vorangegangenen Versuchen hatte sich in den DSC-Messungen gezeigt, dass bei 350 °C ein Maximum des Reaktionspeaks erzielt wird. Bei dieser Temperatur zeigt sich auch in den NMR-Messungen der größte Unterschied zwischen den Peakflächen. Ohne die Beteiligung von SPB-100 wird ein Verhältnis von 1,00:0,21 erreicht. Unter der Beteiligung von SPB-100 kommt es zu einem deutlich beschleunigten Zerfall und man erhält ein Verhältnis von 1,00:0,45. Demnach ist, wie auch für die Kombination aus FR 300 und PCO 900, der Zerfall von FR 300 durch die Kombination mit SPB-100 deutlich beschleunigt. Durch diesen beschleunigten Zerfall besteht die Möglichkeit der Bildung von mehr Radikalen, die dann zu einem beschleunigten Abbau der Polymermatrix führen und so das Material, bereits bei niedrigeren Temperaturen vom Brand wegtropfen lassen.

Tabelle 15: Peakflächenverhältnisse der ¹H-NMR-Spektren der unbehandelten sowie dreiminütig getemperten Proben von FR 300 sowie der Mischung aus FR 300 und SPB-100 im Verhältnis 5:10.

Temperatur	FR 300	FR 300/SPB-100
RT	1,00 : 0,00	1,00 : 0,04
260 °C	1,00 : 0,07	1,00 : 0,05
270 °C	1,00 : 0,07	1,00 : 0,07
280 °C	1,00 : 0,08	1,00 : 0,08
290 °C	1,00 : 0,08	1,00 : 0,09
300 °C	1,00 : 0,08	1,00 : 0,09
310 °C	1,00 : 0,06	1,00 : 0,12
330 °C	1,00 : 0,07	1,00 : 0,19
350 °C	1,00 : 0,21	1,00 : 0,45

In Abschnitt 5.8 wurde der Einfluss der Schmelze-Massefließrate des Matrixmaterials begutachtet. Dabei zeigte sich, dass je höher diese ist, desto leichter ist es für das Compound gute UL-94 Klassifizierungen zu erreichen. Auch für die Kombination von FR 300 und SPB-100 wird ein solcher Effekt erwartet.

Es werden für diese Versuche die identischen Polymere gewählt, wie für die analogen Versuche mit PCO 900. Dementsprechend handelt es sich um PP mit einer Schmelze-Massefließrate von 3, 12 und 19 g/10 min. Zum Vergleich dienen Compounds mit jeweils 10 % SPB-100 und einer Mischung aus 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 (siehe Abbildung 64).

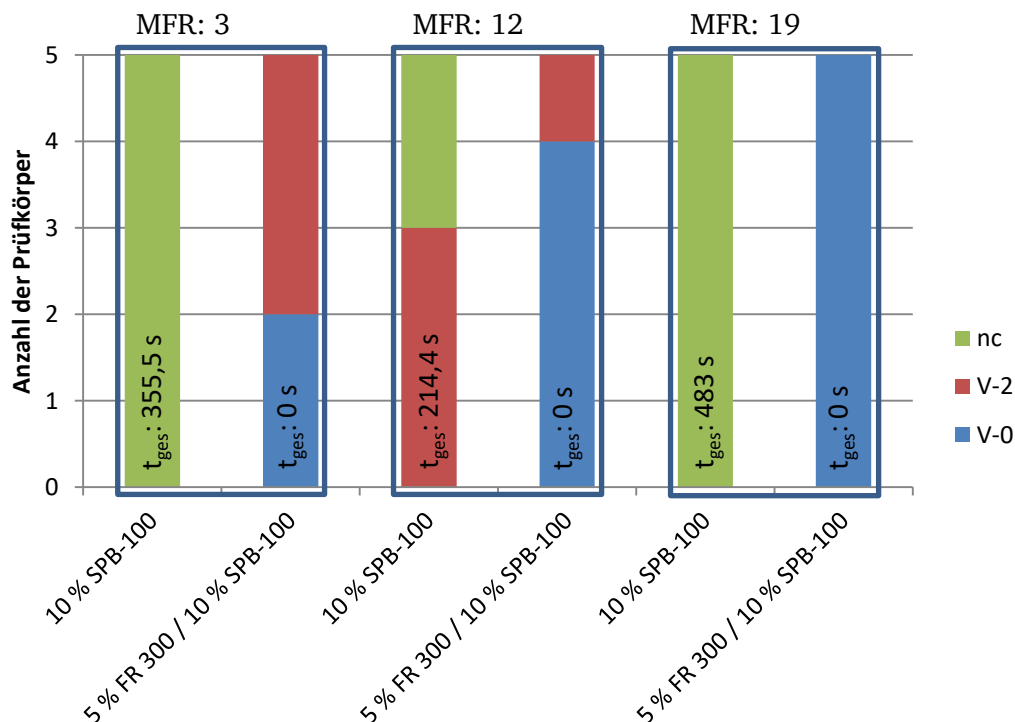


Abbildung 64: PP Compounds mit MFR Werten von 3 g/10 min, 12 g/10 min und 19 g/10 min mit 5 %FR 300 und 10 % SPB-100 sowie mit 10 % SPB-100.

Die Compounds, die lediglich SPB-100 enthalten, erreichen keine UL -94 Klassifizierung bzw. nur dreimal die V-0 Klassifizierung und zweimal keine Klassifizierung, unabhängig von der Schmelze-Massefließrate des Matrixmaterials. Die Mischung aus FR 300 und SPB-100 zeigt jedoch einen

positiven Effekt auf die Klassifizierung. Das Compound mit dem MFR von 3 g/10 min erreicht mit 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 zweimal eine V-0 und dreimal eine V-2 Klassifizierung. Wird das Material durch ein fließfähigeres Material mit einem Wert von 12 g/10 min ersetzt, verbessert sich das Ergebnis auf vier V-0 Klassifizierung gegen eine V-2 Klassifizierung. Mit einer Schmelze-Massefließrate von 19 g/10 min erzielt die gleiche Mischung fünfmal die V-0 Klassifizierung und ist damit eindeutig mit V-0 klassifiziert. Wie auch schon für das System von FR 300 und PCO 900 wurden diese Versuche mit einem schlagzähmodifizierten Polypropylen wiederholt. Die Konzentrationen von FR 300 und SPB-100 werden hierfür beibehalten (siehe Abbildung 65).

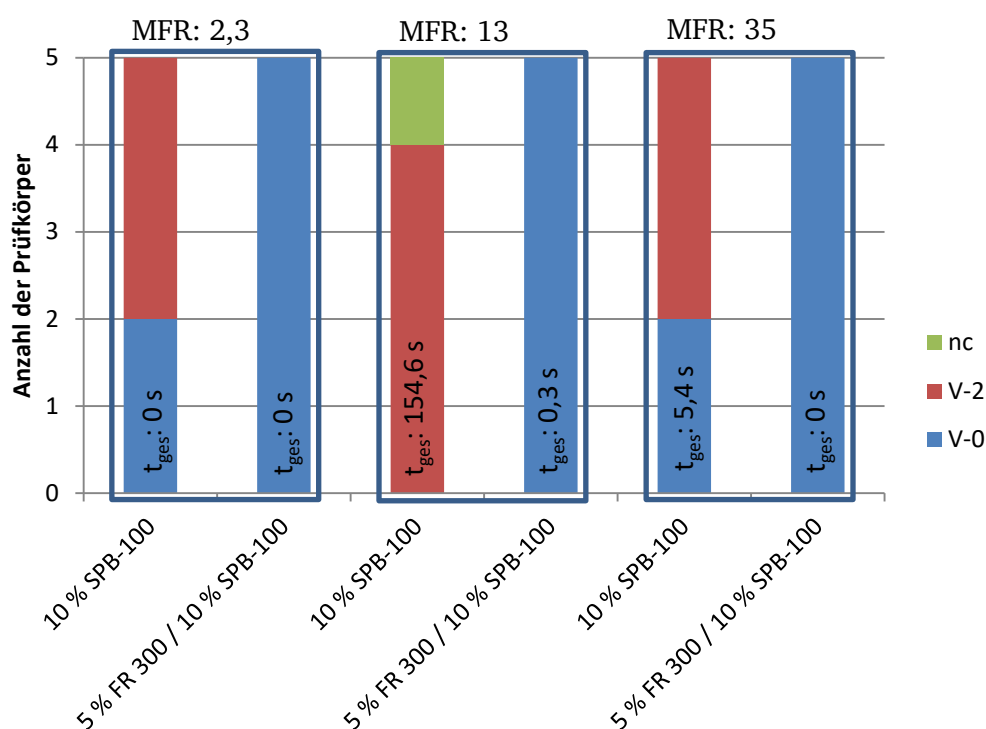


Abbildung 65: Compounds mit schlagzähmodifiziertem PP mit MFR-Werten von 2,3 g/10 min, 13 g/10 min und 35 g/10 min mit 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 oder 10 % SPB-100.

Hier erreichen 10 % SPB-100 bei einer Schmelze-Massefließrate von 2,3 g/10 min zweimal eine V-0 Klassifizierung und dreimal eine V-2 Klassifizierung. Für das schlagzähmodifizierte PP mit der Schmelze-Massefließrate von 35 g/10 min wird ein vergleichbares Ergebnis erhalten, während das Compound mit dem MFR von 13 g/10 min die UL-94 Prüfung nicht besteht. Die Kombination aus 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 resultiert jedoch für alle drei Matrixmaterialien in einer V-0 Klassifizierung. Demnach ist für diese Kombination in schlagzähmodifiziertem PP mit steigender Schmelze-Massefließrate keine Verbesserung festzustellen.

Zur vollständigen Abbildung der Leistung dieses Systems, werden, analog zu den Versuchen unter 5.9, auch das System aus FR 300 und SPB-100 in den bereits erwähnten Polyethylentypen getestet. Für den Vergleich testet man 10 % SPB-100 gegen 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 (siehe Abbildung 66). Hierbei erreicht kein PE-Compound, das nur SPB-100 enthält, eine UL-94 Klassifizierung. Diese Proben brennen alle bis zur Halterung ab. Dahingegen zeigen die Compounds mit der Kombination aus FR 300 und SPB-100 eine Aktivität in den ausgewählten Polyethylentypen. Die HDPE- und LDPE-Compounds erzielen jeweils einmal eine V-0 Klassifizierung und viermal V-2 Klassifizierungen. Für das LLDPE wird ebenfalls ein Effekt gezeigt, dieser ist jedoch nicht so ausgeprägt wie für die anderen getesteten PE-Compounds. Hierfür wird für fünf Probenstäbe die V-2 Klassifizierung erhalten. Dieses Ergebnis korreliert mit den Ergebnissen der Versuche mit PCO 900 und FR 300. Hier stellte sich ebenfalls LLDPE

als das am schwierigsten zu schützende Material heraus. Das Compound auf der Basis von mPE ist für dieses System das mit den besten Ergebnissen mit zwei V-0 Klassifizierungen und drei V-2 Klassifizierungen. Die Versuche mit SPB-100 und PCO 900 zeigen insgesamt einen ähnlichen Verlauf, jedoch bekommt man für die Kombination aus PCO 900 und FR 300 immer bessere Ergebnisse als für die Kombination von FR 300 und SPB-100. Sie scheint demnach für diese Matrixmaterialien die effizientere Kombination zu sein.

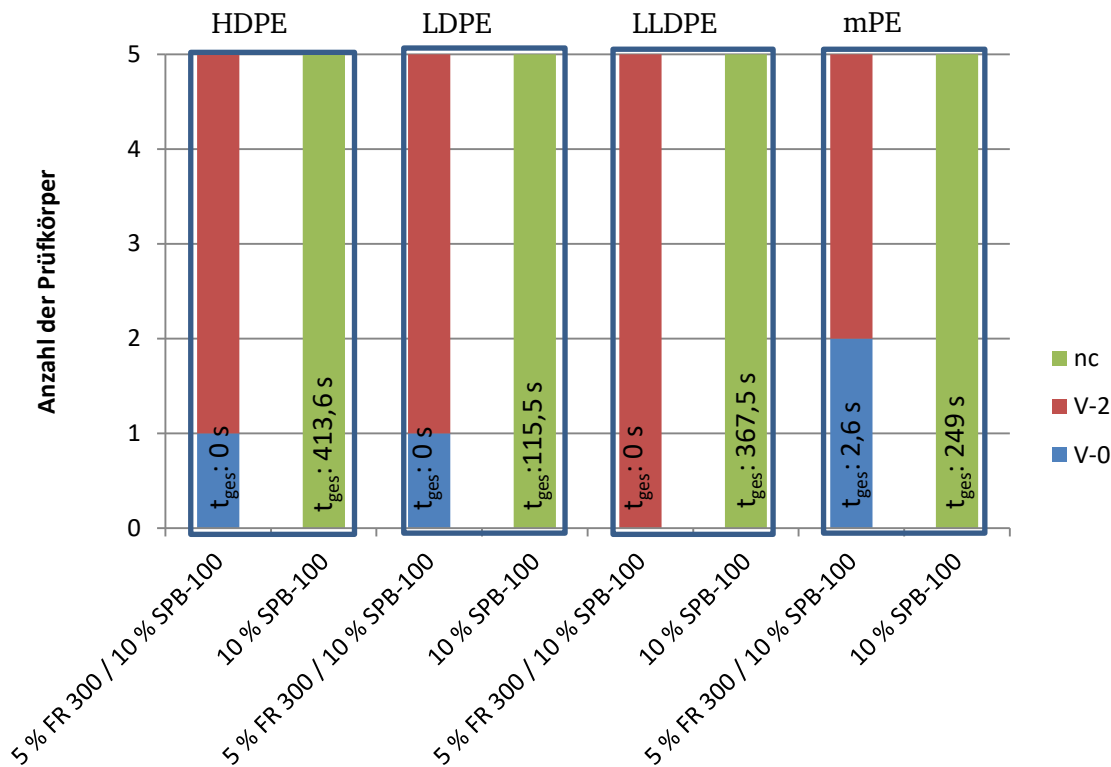


Abbildung 66: Compounds mit 10 % SPB-100 sowie mit einer Kombination aus 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 in HDPE (MFR 0,7 g/10 min), LDPE (MFR 2,0 g/10 min), LLDPE (MFR 1,0 g/10 min) und mPE (MFR 2,0 g/10 min). (nc: keine Klassifizierung)

Um die Leistungsfähigkeit der Kombination von FR 300 und SPB-100 besser einordnen zu können, werden mit den Matrixmaterialien HDPE und LLDPE weitere Konzentrationen und Kombinationen hergestellt und untersucht. In Abbildung 66 wurde bereits gezeigt, dass die zu testende Kombination einen flammschützenden Effekt in den jeweiligen Matrixmaterialien hat. Diese Versuche sind analog zu den Untersuchungen mit der Kombination von FR 300 und PCO 900 in HDPE und LLDPE (siehe 5.9 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Die Gesamtbeladungen von SPB-100 und der Kombination aus FR 300 und SPB-100 variieren hier zwischen 10 % und 15 %.

Das beste Ergebnis für dieses System in HDPE, mit zwei V-0 Klassifizierungen und drei V-2 Klassifizierungen, erzielt das Compound mit 2 % FR 300 und 8 % SPB-100. Die anderen Beladungen erreichen nur noch eine V-0 Klassifizierung und vier V-2 Klassifizierungen bzw. eine reine V-2 Klassifizierung. (Abbildung 67). Die Gesamtbrennzeiten der V-2 klassifizierten Compounds sind dabei sehr kurz bis hin zu selbstverlöschend, für eine V-0 Klassifizierung reicht die Leistung der Flammenschutzmittel dennoch nicht aus.

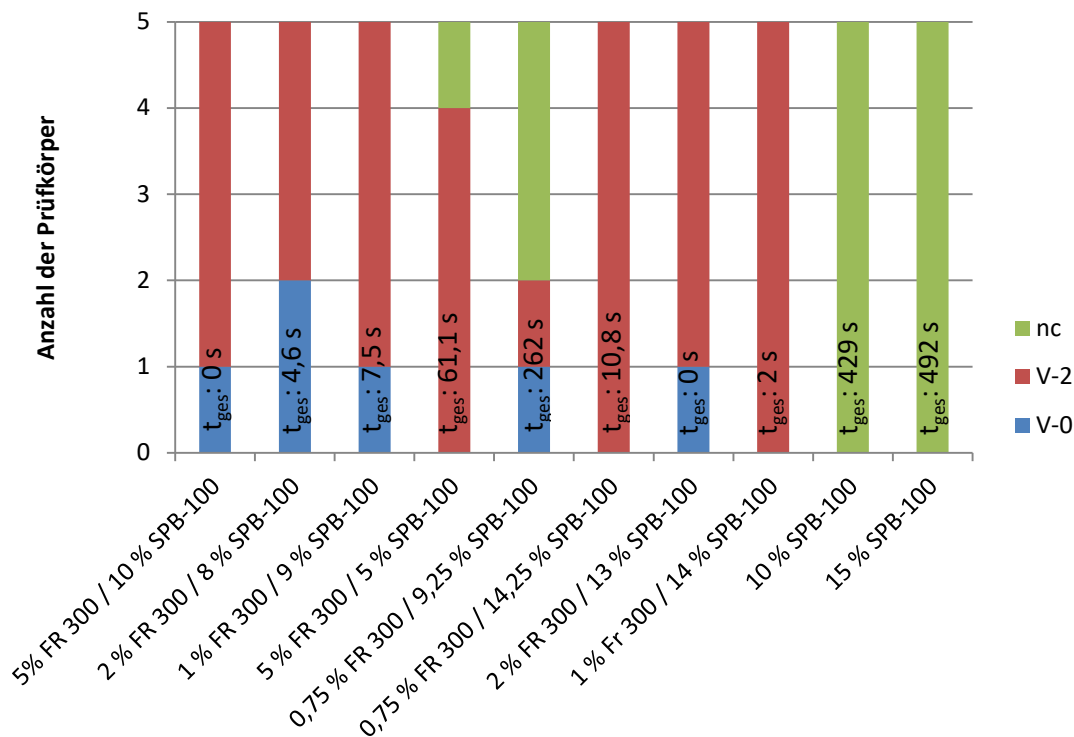


Abbildung 67: Ergebnisse der UL 94 Prüfung inklusive der Gesamtbrennzeiten von fünf Probestäben, von HDPE-Compounds mit unterschiedlichen Anteilen von SPB-100 und einer Mischung aus FR 300 und SPB-100. (t: Gesamtbrenndauer von fünf Prüfkörpern; nc: nicht klassifiziert)

Wie bereits in Abbildung 66 gezeigt, liefern 10 % SPB-100 in LLDPE keinen ausreichenden Schutz. Auch mit 15 % SPB-100 kann keine UL 94 Klassifizierung erreicht werden. In LLDPE wird nur mit der Kombination aus 1 % FR 300 und 9 % SPB-100 eine V-0 Klassifizierung und vier V-2 Klassifizierungen erhalten. Alle anderen Compounds dieser Serie erreichen nur V-2 Klassifizierungen (siehe Abbildung 68). Mit 5 % FR 300 und 5 % SPB-100 bzw. 0,75 % FR 300 und erreichen die Compounds eine Mischung aus V-2 Klassifizierung und keiner Qualifizierung. Die Leistung der LLDPE Compounds unterscheidet sich in diesen Fällen lediglich in ihren Brandzeiten zu den HDPE Compounds.

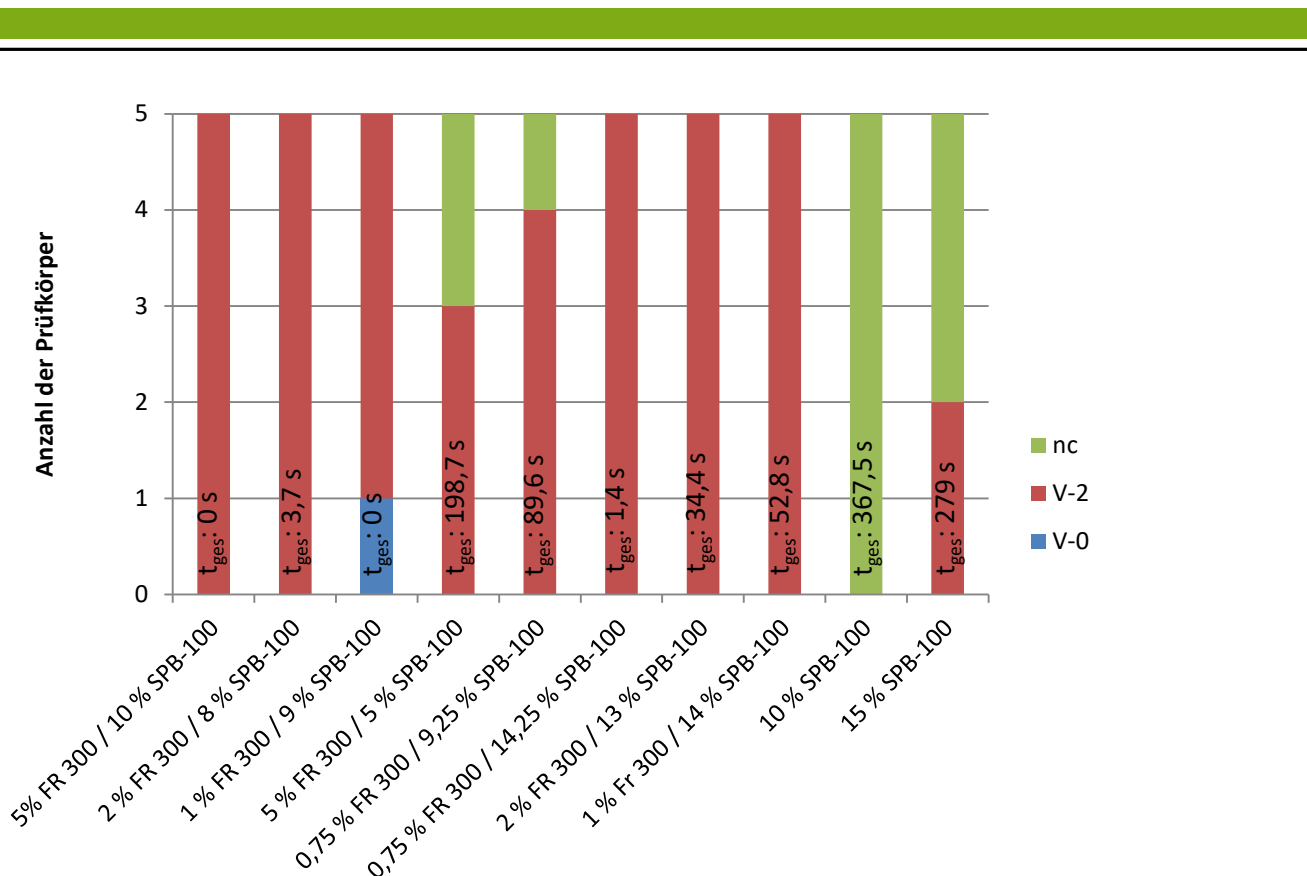


Abbildung 68: Ergebnisse der UL 94 Prüfung, sowie die Gesamtbrenndauern für fünf Probestäbe, von LLDPE-Compounds mit unterschiedlichen Anteilen von SPB-100 und einer Mischung aus FR 300 und SPB-100. (nc: nicht klassifiziert)

In Abschnitt 5.6 zeigt sich, dass mit den Compounds, die PCO 900 und FR 300 enthalten, einhergehend mit ihren flammhemmenden Eigenschaften, auch die Temperaturen während der UL-94 Brandprüfungen niedriger ausfallen. Diese Versuche werden für die Kombination aus SPB-100 und FR 300 wiederholt. Dazu fällt die Wahl auf ein PP mit einer Schmelze-Massefließrate von 19 g/10 min. Die UL-94 Prüfung wird hierbei nach der Beschreibung unter 3.4.2 durchgeführt. Dabei beobachtet man die Temperatur des Probestabes mittels IR-Kamera. Die Prüfung beginnt mit dem Temperaturanstieg, die unterschiedlichen Vorlaufzeiten bis zum Temperaturanstieg sind dem Versuchsaufbau geschuldet. Hier wird ein Probestab, mit 10 % SPB-100 oder 10 % SPB-100 und 5 % FR 300 verglichen. Die entsprechenden Temperatur-Zeit-Diagramme der beiden Proben sind in Abbildung 69 dargestellt. Das Compound mit lediglich 10 % SPB-100 erhält keine Klassifizierung, während die Kombination von FR 300 und SPB-100 in einer V-0 Klassifizierung resultiert. Das Compound, das nur SPB-100 enthält, brennt bis zur Halterung ab. Es erreicht dabei Temperaturen von 450 °C bis 480 °C (siehe Tabelle 16). Zwischen der ersten und der zweiten Beflammung fällt die Temperatur dieser Probe auf ca. 310 °C ab. Demnach reicht die alleinige Leistung von SPB-100 nicht aus. Die Probe mit der Kombination aus SPB-100 und FR 300 verlischt sowohl nach der ersten als auch nach der zweiten Beflammung. Dabei erlangt dieses Compound bei der ersten Beflammung eine maximale Temperatur von 380 °C und kühlt dann, mit Entfernen der Flamme, sehr schnell auf 252 °C ab. Bei der zweiten Beflammung erzielt es maximale Temperaturen von 420 °C, wobei das Compound bereits stark zu tropfen beginnt. Durch das vermehrte Abtropfen der brennbaren Masse wird ein weiteres Aufheizen der Probe verhindert, welche so eine UL 94 V-0 Klassifizierung bekommt.

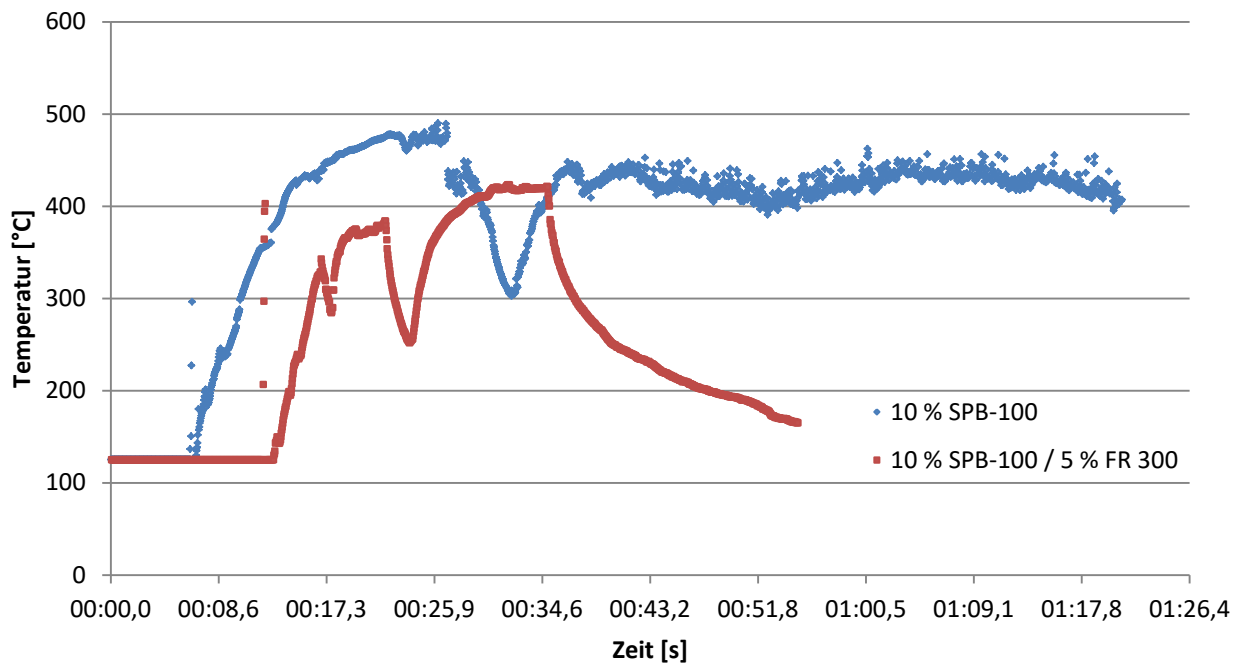


Abbildung 69: Temperatur-Zeit-Diagramm der UL-94 Prüfung der PP-Compounds mit einem MFR von 19 g/10 min mit einer Beladung von 10 % SPB-100 sowie 10 % SPB-100 und 5 % FR 300.

Tabelle 16: Aufnahmen der Temperaturen während des UL-94 Tests der homo PP-Compounds, mit einer Schmelze-Massefließrate von 19 g/10 min, mit 5 % FR 300, 10 % SPB-100, sowie 10 % SPB-100. Die Aufnahmen wurden nach 5 Sekunden Beflammung, nach 10 Sekunden Beflammung, zwischen den zwei Beflammungszyklen und dann wieder nach 5 und 10 Sekunden der zweiten Beflammung aufgenommen.

10 % SPB-100				
Nach 5 Sekunden 315,4 °C	Nach 10 Sekunden 431,9 °C	Zwischen Beflammung 1 & 2 305,5°C	Nach 5.2 Sekunden 437,9 °C	Nach 10.2 Sekunden 428,4 °C
5 % FR 300 / 10 % SPB-100				
Nach 5 Sekunden 341,6 °C	Nach 10 Sekunden 379,3 °C	Zwischen Beflammung 1 & 2 251,8 °C	Nach 5.2 Sekunden 410,0 °C	Nach 10.2 Sekunden 421,5 °C

Anhand der durchgeführten Versuche zeigt sich, dass die Kombination aus FR 300 und SPB-100 einen effektiven Flammschutz für Polypropylen und schlagzähmodifiziertes Polypropylen mit unterschiedlichen Schmelze-Massefließraten sowie unterschiedlichen Arten von Polyethylen liefert. Die Effizienz dieser Kombination ist jedoch geringfügig schlechter als die der Kombination aus FR 300 und PCO 900.

5.10.4. Phosphinate als Synergist für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)

Bei der Beurteilung der Möglichkeiten der unterschiedlichen Phosphorverbindungen wurde auch eine Reihe von kommerziellen Phosphinaten als mögliche Synergisten für FR 300 untersucht. Dazu zählen Bruggolen H 10 (Abbildung 72), FR 005 (Abbildung 70) und Phoslite B 85 AX (Abbildung 70, Abbildung 71). Dabei handelt es sich um ein Natriumhypophosphit, ein Aluminiumhypophosphit und ein Aluminiumhypophosphit in Kombination mit PX-200 (Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylenbisphosphat) (siehe Abbildung 71), einem Phosphatester. Der Phosphor in Natrium- und Aluminiumhypophosphit hat eine Oxidationsstufe von III. Bei Phoslite B 85 AX kommt es durch den Phosphatester zu einer Kombination von Phosphor der Oxidationsstufen III und V.

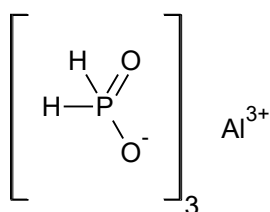


Abbildung 70: Darstellung von Aluminiumhypophosphit (FR 005).

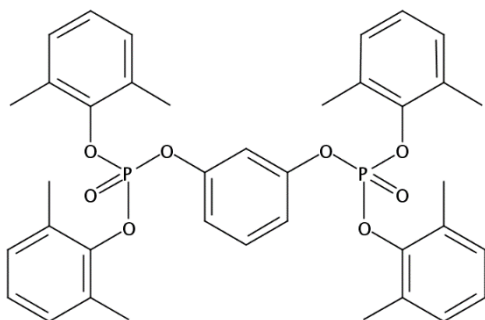


Abbildung 71: Darstellung von Phosphatester PX-200 (Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylenbisphosphat).

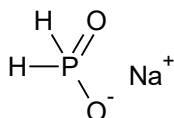


Abbildung 72: Darstellung von Natriumhypophosphit (Bruggolen H10).

Zunächst wird das Natriumhypophosphit getestet. Dieses wird kommerziell als Hitzestabilisator und Antioxidans verwendet und beginnt sich ab einer Temperatur von 310 °C zu zersetzen. Hierzu werden Compounds mit Bruggolen H10 und der Kombination aus Bruggolen H 10 und FR 300 hergestellt und geprüft. Die Gesamtkonzentration variiert, angelehnt an Versuche mit Aluminiumhydroxid und sterisch gehinderten N-Alkoxyaminen, zwischen 6 % und 8 % ^[126] (Tabelle 17). Alle geprüften Compounds brennen nach der ersten Beflammung vollständig ab. Demnach wird keine UL-94 Klassifizierung erreicht. Somit eignet sich Natriumhypophosphit nicht als Synergist für FR 300.

Tabelle 17: Zusammensetzung und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an FR 300 und Bruggolen H10.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer	UL 94 Klassifizierung
FR 300	-				
Bruggolen H10	6	116	-	580	Keine Klassifizierung
FR 300	1				
Bruggolen H10	5	109	-	545	Keine Klassifizierung
FR 300	-				
Bruggolen H10	8	102	-	510	Keine Klassifizierung
FR 300	2				
Bruggolen H10	6	103	-	515	Keine Klassifizierung

Das Aluminiumhypophosphit (FR 005; siehe Abbildung 70) in Kombination mit FR 300 wird in Gesamtbeladungen von 10 % bis 17 % getestet (siehe Tabelle 18). Dabei wird zunächst die Leistung von 15 % FR 005 alleine untersucht, um so die Leistung von FR 005 und die synergistische Wirkung betrachten zu können. 2 % FR 300 sowie 4 % FR 300 werden in Kombination mit 8 % bzw. 6 % FR 005 eingesetzt, was einer Gesamtbeladung von 10 % entspricht. Diese Compounds erhalten keine Klassifizierung und brennen beide nach der zweiten Beflammung vollständig ab. Das Gleiche gilt für die Compounds mit 2 % FR 300 und 15 % FR 005 sowie dem Compound mit 5 % FR 300 und 10 % FR 005. Sie erreichen ebenfalls keine Klassifizierung und brennen nach der zweiten Beflammung vollständig ab.

Tabelle 18: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an FR 300 und FR 005.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer	UL 94 Klassifizierung
FR 300	-				
FR 005	15	15,8	>70	>429	Keine Klassifizierung
FR 300	2				
FR 005	15	13,4	>70	>417	Keine Klassifizierung
FR 300	2				
FR 005	8	7,2	>70	>386	Keine Klassifizierung
FR 300	4				
FR 005	6	29,3	>70	>496	Keine Klassifizierung
FR 300	5				
FR 005	10	13,4	>70	>417	Keine Klassifizierung

Im nächsten Schritt werden Compounds mit Phoslite B 85 AX in Kombination mit FR 300 getestet. Hierfür verwendet man die identischen Beladungen wie bei den Versuchen mit Natriumhypophosphit. Demnach variieren die eingesetzten Anteile ebenfalls zwischen 6 % und 8 % (Tabelle 19). Diese Compounds erreichen ebenfalls keine UL-94 Klassifizierungen. Jedoch brennen sie nicht nach der ersten Beflammung vollständig ab. Die erste mittlere Brandzeit ist mit 4,8 Sekunden bis 10,5 Sekunden im Gegensatz zu den Compounds mit Bruggolen H 10 sehr kurz. Erst nach der zweiten Beflammung kommt es zum Abbrennen des Probestabes.

Tabelle 19: Zusammensetzung und Brandergebnisse der UL 94 Prüfung der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an FR 300 und Phoslite B 85 AX.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer	UL 94 Klassifizierung
FR 300 Phoslite B 85 AX	- 6	8,8	>80	>444	Keine Klassifizierung
FR 300 Phoslite B 85 AX	1 5	4,8	>80	>424	Keine Klassifizierung
FR 300 Phoslite B 85 AX	- 8	10,5	>80	>453	Keine Klassifizierung
FR 300 Phoslite B 85 AX	2 6	5,8	>80	>444	Keine Klassifizierung

Anhand dieses Ergebnisses ist eine synergistische Wirkung zwischen FR 300 und Phoslite B 85 AX zu vermuten. Auf Grund der kurzen ersten durchschnittlichen Brandzeiten werden im nächsten Schritt weitere Mischungsverhältnisse und Beladungen getestet (Abbildung 73). Hier lassen sich für einen Großteil der Compounds allein anhand der Klassifizierungen keine Unterschiede in der Effizienz der Mischungen feststellen, da sie fast alle eine V-2 Klassifizierung erhalten.

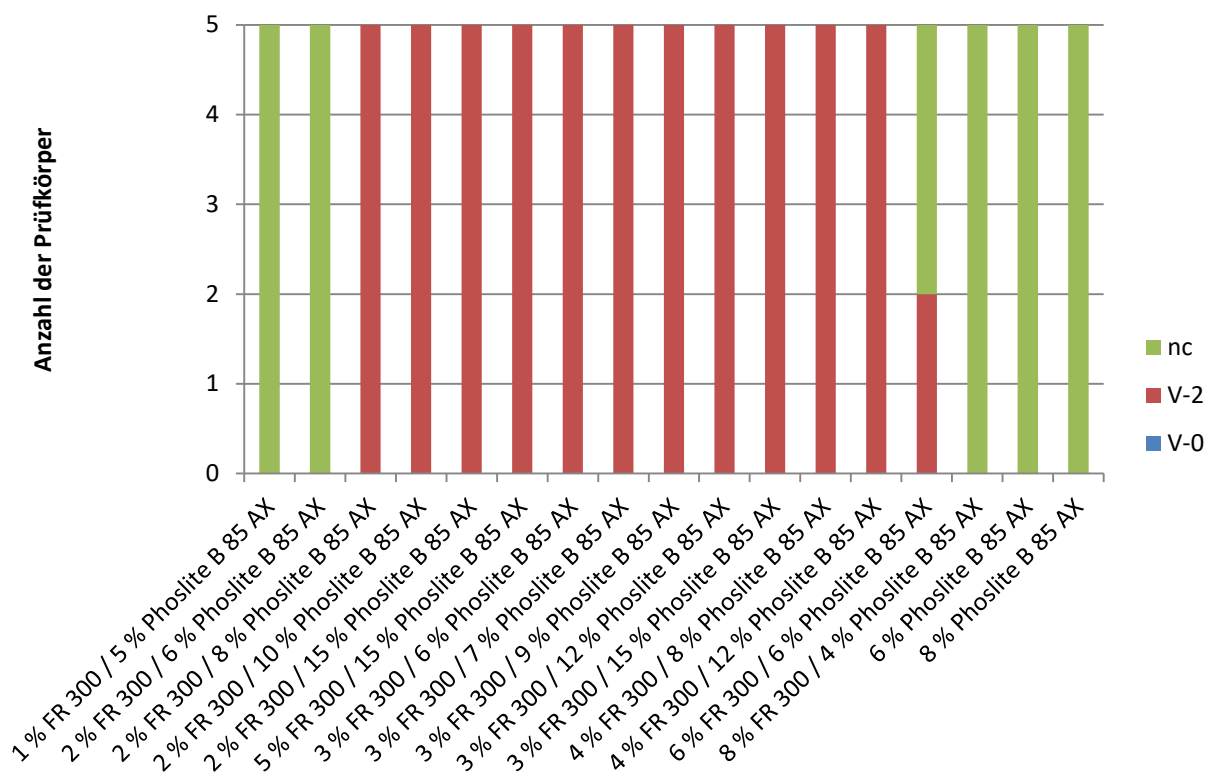


Abbildung 73: UL 94 Klassifizierungen der PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen von FR 300 und Phoslite B 85 AX.

Betrachtet man jedoch die Brandzeiten der Compounds, lassen sich Unterschiede aufzeigen. In Abbildung 74 werden die erste und zweite mittlere Brandzeit aufgetragen. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind hier nur die Werte der Compounds abgebildet, die eine Klassifizierung erhalten haben. Hierbei zeigen sich Varianzen in der Effizienz dieser Compounds. Ebenfalls ist sichtbar, dass nicht ausschließlich die Gesamtbeladung ausschlaggebend für die flammhemmende Wirkung ist, sondern das auch das Verhältnis der zwei Synergisten zueinander eine wichtige Rolle spielt.

Mit einer Beladung von 2 % FR 300 und 8 % Phoslite B 85 AX erzielt man eine Gesamtbrenndauer von 8,4 Sekunden. Dieses Ergebnis ähnelt dem des Compounds mit 3 % FR 300 und 12 % Phoslite B 85 AX, das eine Gesamtbrenndauer von 9,6 Sekunden hat. Das Verhältnis der Synergisten beträgt für beide Compounds eins zu vier. Also wird mit einem solchen Ergebnis durch Erhöhen der Gesamtbeladung von 10 % auf 15 % keine Verbesserung erzielt.

Compounds mit einem Verhältnis von eins zu fünf mit Gesamtbeladungen von 12 % und 18 % resultieren jedoch trotz hoher Beladungen in langen Brandzeiten. Das Compound mit 2 % FR 300 und 10 % Phoslite B 85 AX erreicht mit 9,6 Sekunden eine kürzere Gesamtbrenndauer als das Compound mit 3 % FR 300 und 15 % Phoslite B 85 AX, für welches eine Gesamtbrenndauer von 20,2 Sekunden gemessen wird.

Bei einem Verhältnis der Synergisten von eins zu zwei mit Gesamtbeladungen von 9 % sowie 12 % sieht man deutlich, dass eine Überdosierung sich auch negativ auf die flammhemmenden Eigenschaften auswirken kann. Das Compound mit 4 % FR 300 und 8 % Phoslite B 85 AX hat eine erste mittlere Brandzeit von 5,3 Sekunden und eine zweite mittlere Brandzeit von 5 Sekunden, was einer Gesamtbrenndauer von 11,3 Sekunden entspricht. Das Compound mit dem gleichen Verhältnis der Synergisten zueinander mit 3 % FR 300 und 6 % Phoslite B 85 AX erreicht mit einer geringeren Gesamtbeladung jedoch kürzere Brandzeiten von 2,4 Sekunden und 2,1 Sekunden für die erste und

zweite mittlere Brandzeit. Dieses Compound zeigt mit einer Gesamtbrenndauer von 4,5 Sekunden die kürzeste Brandzeit.

Zusätzlich wurden Compounds mit der Beladung von 2 % FR 300 und 15 % Phoslite B 85 AX sowie 3 % FR 300 und 7 % Phoslite B 85 AX untersucht. Für das Compound mit 2 % FR 300 und 15 % Phoslite wird eine erste mittlere Brandzeit von 11,2 Sekunden und eine zweite mittlere Brandzeit von 3,2 Sekunden gemessen. Was einer verhältnismäßig langen Gesamtbrenndauer von 14,4 Sekunden entspricht. Der Anteil an FR 300 scheint hier zu gering zu sein. Ein Indiz dafür ist die lange erste Brandzeit. Dies kann auf eine nicht ausreichend große Anzahl von gebildeten Radikalen zurückzuführen sein. Bei der zweiten Beflammung wird lediglich eine mittlere Brandzeit von 3,2 Sekunden erhalten. Demnach könnte es sein, dass bei der zweiten Beflammung bereits ausreichend viele Radikale gebildet werden und dadurch die zweite Brandzeit kürzer ausfällt. Das Compound mit 3 % FR 300 und 7 % Phoslite B 85 AX liegt nahe an den Werten des besten getesteten Compounds mit 3 % FR 300 und 6 % Phoslite B 85 AX. Die Brandzeiten betragen hier 3,9 Sekunden und 4,5 Sekunden und ist somit mit einer Gesamtbrenndauer von 8,4 Sekunden die zweitkürzeste Brenndauer der getesteten Compounds, die eine Kombination aus FR 300 und Phoslite B 85 AX enthalten.

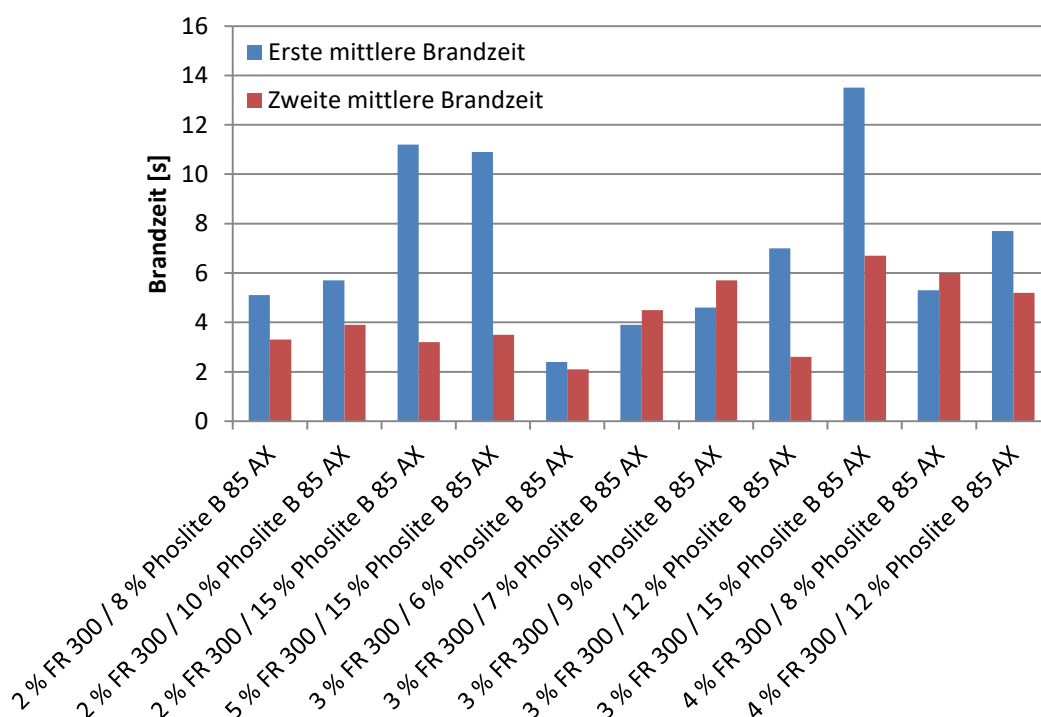


Abbildung 74: Erste und zweite mittlere Brandzeit, während der UL 94 Prüfung, der PP-Compounds mit FR 300 und Phoslite B 85 AX.

Um den Zusammenhang der Brandzeiten, den unterschiedlichen Verhältnissen der Synergisten und der Gesamtbeladung der Compounds weiter zu bewerten, werden Mischungen variierender Verhältnisse von FR 300 und Phoslite B 85 AX mittels simultaner TGA/DSC vermessen. Die entsprechenden Zusammensetzungen sind in Tabelle 20 aufgelistet.

In Abbildung 75 sind die Ergebnisse der simultanen TGA/DSC Messung der reinen Substanzen FR 300 (blau) und Phoslite B 85 AX (rot) zusammen mit einer 1:1 Mischung dieser (schwarz) aufgetragen. In der 1:1 Mischung sind noch die Signale der einzelnen Komponenten zu sehen. Die zwei Schmelzpeaks von Phoslite B 85 AX bei 95 °C und 196 °C sind auch in der Mischung noch deutlich zu identifizieren.

FR 300 liefert bei 367 °C einen exothermen Peak, der ebenfalls noch in der Mischung sichtbar ist. Zusätzlich erhält man einen neuen Peak bei 317 °C durch die Kombination von FR 300 und Phoslite B 85 AX. Da der durch FR 300 verursachte Peak bei 317 °C noch erkennbar ist, scheint der Anteil an Phoslite B 85 AX nicht auszureichen, um optimal mit FR 300 zu reagieren.

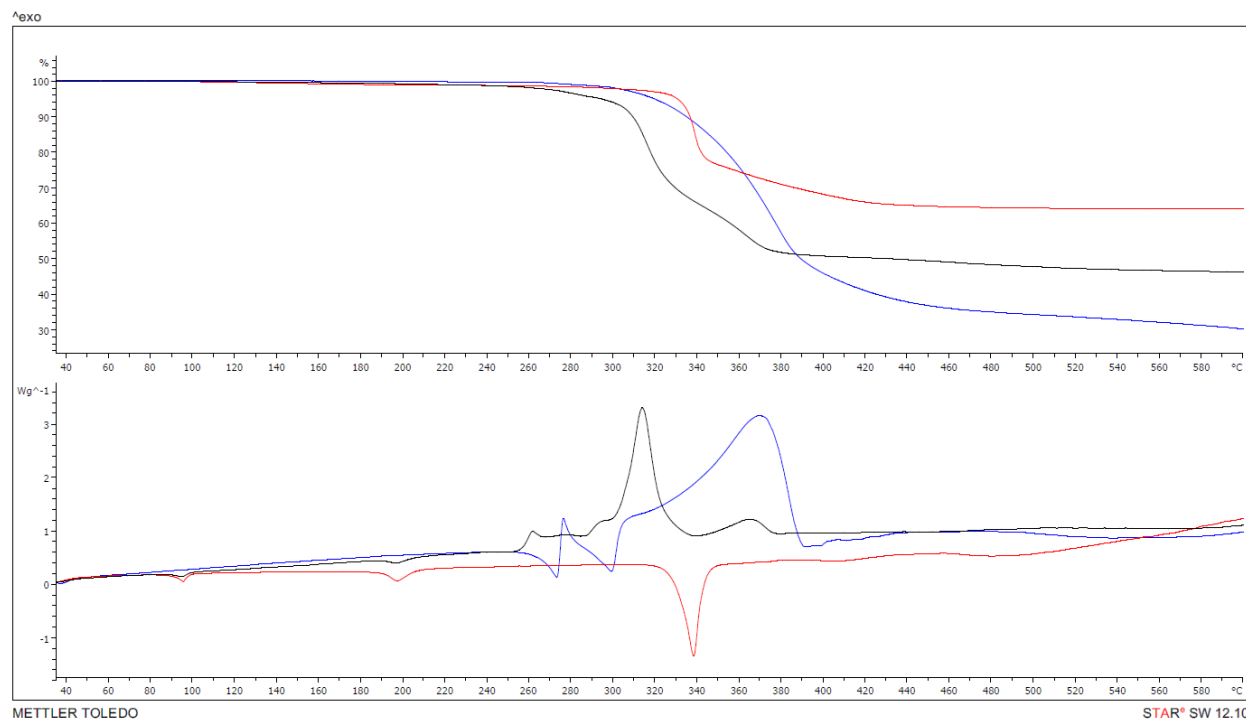


Abbildung 75: Ergebnisse der simultanen TGA/DSC Messung von FR 300 (blau), Phoslite B 85 AX (rot) und einer 1:1 Mischung von FR 300 und Phoslite B 85 AX (schwarz).

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der UL 94 Brandprüfungen mit den Ergebnissen der analogen TGA/DSC Messung verglichen werden. In Abbildung 76 sind die Ergebnisse der Messungen der variierenden Verhältnisse abgebildet, mit einer Vergrößerung der Peaks bei 317 °C, der durch die Reaktion der Synergisten verursacht wird. Die zugehörigen Peakflächen, sowie eine Aufstellung der UL 94 Ergebnisse, sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Bei diesen Versuchen werden je zwei Compounds mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten der Additive mit dem identischen Verhältnis der zwei Additive zueinander verglichen. Die TGA/DSC Ergebnisse der Mischung mit einem Verhältnis von 1:2 von FR 300 und Phoslite B 85 AX werden mit den Brandergebnissen der Compounds mit 3 % FR 300 und 6 % Phoslite B 85 AX sowie mit 4 % FR 300 und 8 % Phoslite B 85 AX in Verbindung gesetzt. Dieses Verhältnis zeigt in der simultanen TGA/DSC Messung bei 317 °C eine Peakfläche, die einer Energie von 147,22 J/g zuzuordnen ist, was neben dem Mischungsverhältnis von eins zu eins die größte frei werdende Energie darstellt. Wie bereits erwähnt, erreichen alle getesteten Compounds mit diesen Additiven lediglich eine UL-94 V-2 Klassifizierung, die Brandzeiten unterscheiden sich jedoch deutlich.

Das Compound mit 3 % FR 300 und 6 % Phoslite B 85 AX liefert zusammen mit der größten frei werdenden Energie das beste Ergebnis im UL-94 Test mit einer Gesamtbrenndauer von 4,5 Sekunden. Im Vergleich dazu liefert das Compound mit der Beladung von 4 % FR 300 und 8 % Phoslite B 85 AX eine Gesamtbrenndauer, die mit 11,3 Sekunden mehr als doppelt so lang ist wie die des Vergleichscompounds mit dem gleichen Verhältnis der Flammenschutzmittel zueinander. Hier zeigt sich wieder, dass nicht nur die Menge der Flammenschutzmittel im Compound entscheidend sind, sondern vor allem das Verhältnis der Synergisten zueinander. Es kann sogar, wie in diesem Fall, mit einer

hohen Konzentration der Flammenschutzmittel zu einer Reduzierung der flammhemmenden Wirkung kommen. Dabei ist eine regelrechte Brandbeschleunigung des Brandes möglich. Das Verhältnis der ersten zur zweiten mittleren Brandzeit bleibt für diese Compounds einheitlich, wobei die erste und die zweite mittlere Brandzeit der Compounds mit dem Verhältnis 1:2 sich nur geringfügig unterscheiden.

Mit steigendem Anteil an Phoslite B 85 AX wird die Peakfläche bei 317 °C zunehmend kleiner. Die frei werdende Energie bei einem Verhältnis von eins zu drei beträgt 88,33 J/g. Das Compound mit einem Massenanteil von 3 % FR 300 und 9 % Phoslite B 85 AX hat eine Gesamtbrenndauer von 10,3 Sekunden und das Compound mit dem höheren Anteil von 5 % FR 300 und 15 % Phoslite B 85 AX resultiert in einer Gesamtbrenndauer von 13,7 Sekunden. Somit erreicht auch hier für die höhere Konzentration eine längere Brandzeit.

Dieser Trend setzt sich auch für die folgenden Compounds fort. Bei dem Verhältnis von 1:4 entspricht die erhaltene Peakfläche einer Energie von 37,95 J/g. Hier erhält man mit 2 % FR 300 und 8 % Phoslite B 85 AX eine Gesamtbrenndauer von 8,4 Sekunden und mit 3 % FR 300 und 12 % Phoslite B 85 AX 9,6 Sekunden. Hier ist der Unterschied des niedrig konzentrierten Compounds hin zum höher konzentrierten Compound geringer als für die anderen Compounds. Trotzdem hat die kleinere Konzentration ebenfalls eine kürzere Brandzeit. Bei dem Verhältnis von eins zu fünf und den Konzentrationen von 2 % bzw. 3 % FR 300 und 10 % bzw. 15 % Phoslite B 85 AX misst man für die geringere Gesamtbeladung eine Gesamtbrennzeit von 9,6 Sekunden. Für die höhere Konzentration wird ebenfalls eine hohe Gesamtbrenndauer von 20,2 Sekunden erhalten.

Tabelle 20: Mischungen von FR 300 und Phoslite B 85 AX zur Untersuchung mittels simultaner TGA/DSC.

Probe	FR 300	Phoslite B 85 AX	Farbe
1	1	1	rot
2	1	2	blau
3	1	3	grün
4	1	4	violett
5	1	5	braun
6	1	6	schwarz

Tabelle 21: Zusammensetzung und Ergebnisse der UL 94 Prüfung der PP-Compounds mit FR 300 und Phoslite B85 AX.

Gewichts % FR 300/Phoslite B 85 AX	Verhältnis FR 300/Phoslite B 85 AX	Peakfläche bei 317 °C [J/g]	1 ste mittlere Brandzeit [s]	2 te mittlere Brandzeit [s]	Gesamt- Brenndauer [s]
3/6	1/2	147,22	2,4	2,1	4,5
4/8	1/2	147,22	5,3	6,0	11,3
3/9	1/3	88,33	4,6	5,7	10,3
5/15	1/3	88,33	10,2	3,5	13,7
2/8	1/4	37,95	5,1	3,3	8,4
3/12	1/4	37,95	7,0	2,6	9,6
2/10	1/5	19,56	5,7	3,9	9,6
3/15	1/5	19,56	13,5	6,7	20,2

Weiterhin fällt auf, dass die Brandzeiten der Compounds mit einem Anteil von 15 % Phoslite B 85 AX einen vergleichbaren Verlauf in ihrem Brandverhalten zeigen. Für diese Compounds erhält man mit 13,7 und 20,2 Sekunden Gesamtbrenndauer die längsten Brandzeiten. Die ersten mittleren

Brandzeiten haben mit 10,2 Sekunden und 13,5 Sekunden vergleichbare Werte erreicht. Die zweite mittlere Brandzeit ist für die Compounds um etwa die Hälfte kürzer. Vergleichbar korrelierende Ergebnisse in den Brandzeiten liefern die Compounds mit 8 % Phoslite B 85 AX. Hier werden für die ersten mittleren Brandzeiten 5,3 und 5,1 Sekunden festgehalten. Dies verdeutlicht das sensible und komplexe Zusammenspiel des synergistischen Systems.

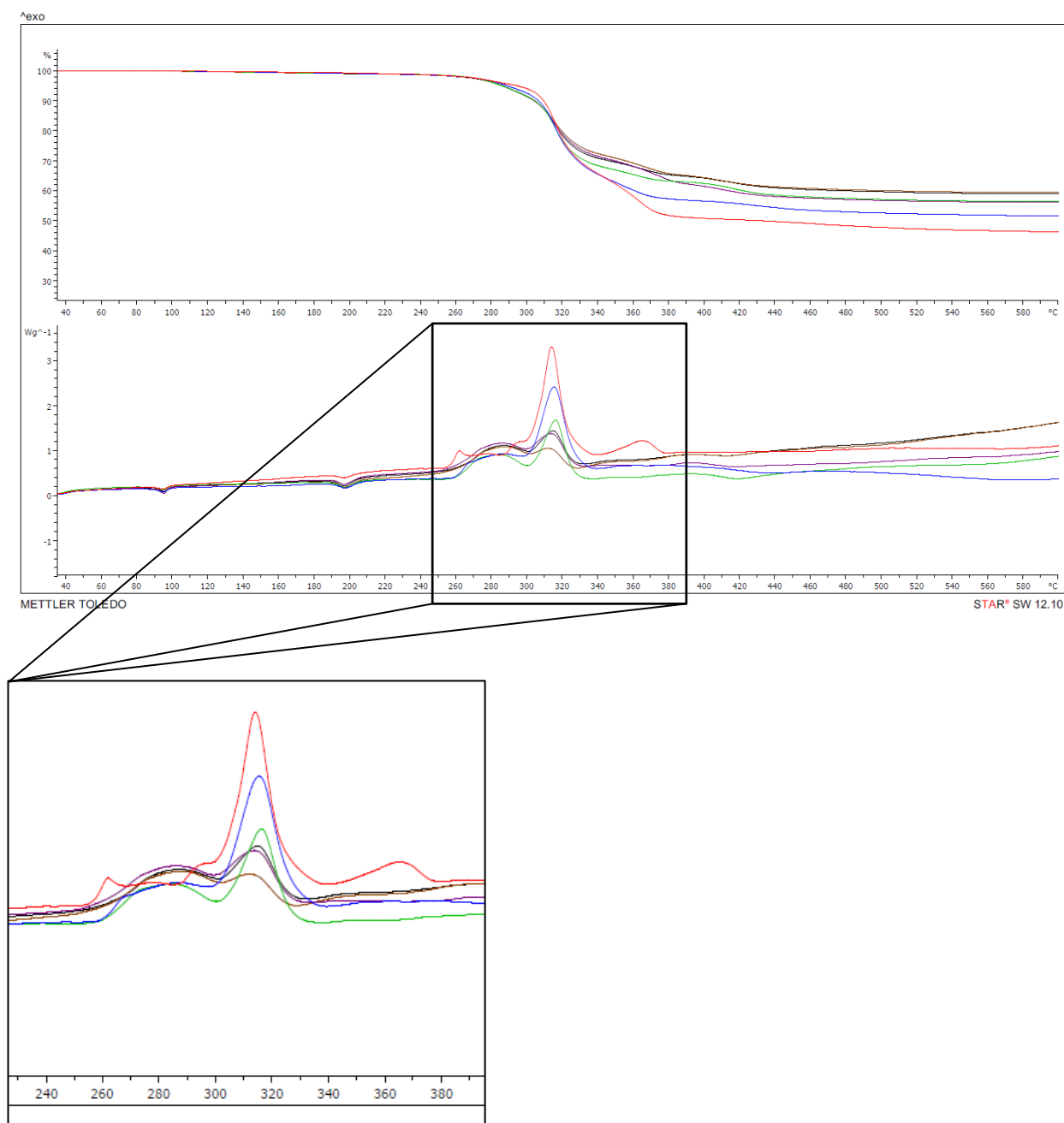


Abbildung 76: Ergebnisse der simultanen TGA/DSC Messung variierender Mischungen von FR 300 und Phoslite B 85 AX, mit Massenverhältnissen von 1:1 (rot), 1:2 (blau), 1:3 (grün), 1:4 (violett), 1:5 (braun), 1:6 (schwarz).

Zusätzlich zu den Untersuchungen mittels simultaner TGA/DSC wurden exemplarisch die Temperaturen eines Compounds mit lediglich 6 % Phoslite B 85 AX sowie eines Compounds mit 2 % FR 300 und 15 % Phoslite B 85 AX während der UL-94 Prüfung mit Hilfe einer IR-Wärmebildkamera untersucht. Das entsprechende Temperatur-Zeit-Diagramm ist in Abbildung 77 dargestellt. Die

Beflammung der einzelnen Prüfkörper beginnt mit dem Anstieg der Temperatur. Die unterschiedlich langen Vorlaufzeiten sind dem Versuchsaufbau geschuldet.

Das Compound mit 6 % Phoslite B 85 AX erreicht, wie bereits erwähnt, keine UL-94 Klassifizierungen. Im Gegenzug dazu erhält das Compound mit 2 % FR 300 und 15 % Phoslite B 85 AX eine V-2 Klassifizierung. Schon im Vorfeld ist aufgefallen, dass die erste mittlere Brandzeit für beide Compounds eine kurze Dauer zeigt. Der entscheidende Unterschied wird nach der zweiten Beflammung deutlich.

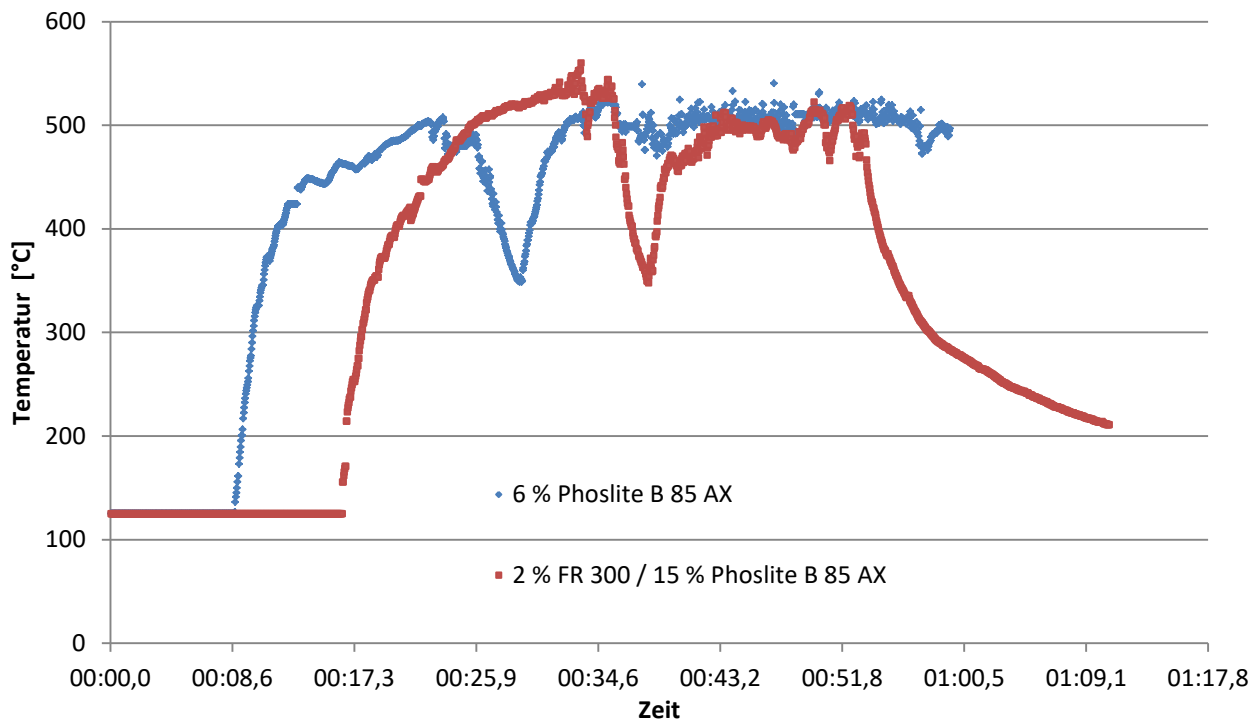
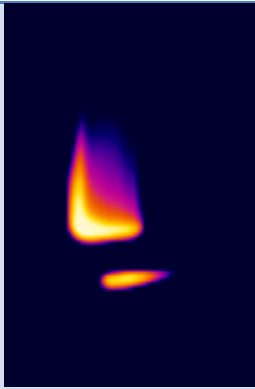
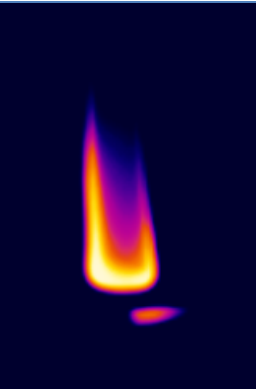
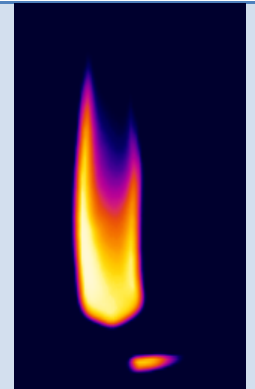
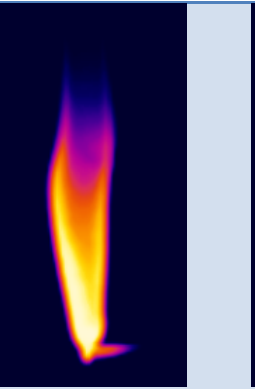
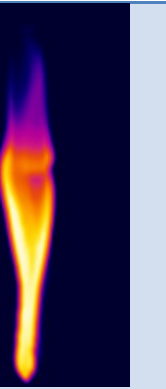
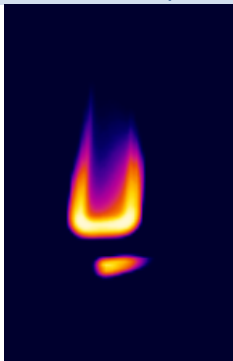
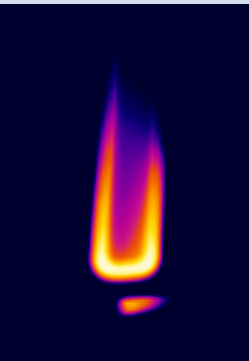
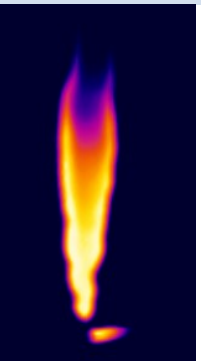
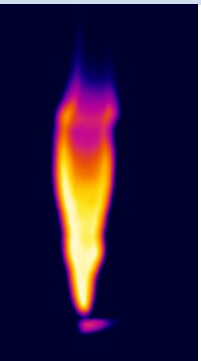



Abbildung 77: Temperatur-Zeit-Diagramm eines PP-Compounds mit 6 % Phoslite B 85 AX sowie eines Compounds mit 2 % FR 300 und 15 % Phoslite B 85 AX, aufgenommen während der UL 94 Prüfung.

Hier verlöscht die Probe, die Phoslite B 85 AX und FR 300 enthält, nach einer für eine V-2 Klassifizierung angemessenen Zeit, während die Probe, die nur Phoslite B 85 AX enthält nach der zweiten Beflammung vollständig abbrennt. Die Temperaturen bewegen sich dabei in einem vergleichbaren Bereich (siehe Abbildung 77). Während der UL-94 Prüfungen ist jedoch ein Unterschied im Abtropfverhalten der variierenden Proben sichtbar (siehe Tabelle 22). Die Probe mit Phoslite B 85 AX tropft in kleinen Tropfen ab und beginnt dann zu fließen. Die Probe brennt im Verlauf der Prüfung vollständig bis zur Halterung ab. Dabei sieht man, dass sich die Wärme diffus über einen großen Teil des Probestabes ausbreitet. Die Probe mit 2 % FR 300 und 15 % Phoslite B 85 AX zeigt beim Abtropfen ein anderes Verhalten. Hier handelt es sich eher um das Abreißen größerer Fragmente die keine Tropfenform ausbilden.

Tabelle 22: Aufnahmen der Temperaturen während des UL 94 Tests von PP-Compounds, mit 6 % Phoslite B 85 AX sowie 2 % FR 300 mit 15 % Phoslite B 85 AX. Die Aufnahmen wurden nach 5 Sekunden Beflammung, nach 10 Sekunden Beflammung, zwischen den zwei Beflammungszyklen und dann wieder nach 5 und 10 Sekunden der zweiten Beflammung aufgenommen.

6 % Phoslite B 85 AX				
				
Nach 5 Sekunden 1ste Beflammung 448,5 °C	Nach 10 Sekunden 1ste Beflammung 477,3°C	Zwischen Beflammung 1 & 2 349,8°C	Nach 5 Sekunden 2te Beflammung 514,3 °C	Nach 10 Sekunden 2te Beflammung 501,3 °C
2 % FR 300 / 15 % Phoslite B 85 AX				
				
Nach 5 Sekunden 1ste Beflammung 431,9 °C	Nach 10 Sekunden 1ste Beflammung 480,6°C	Zwischen Beflammung 1 & 2 349,4°C	Nach 5 Sekunden 2te Beflammung 499,6 °C	Nach 10 Sekunden 2te Beflammung 487,4 °C

Der Temperaturverlauf über die Probe zeigt sich hierbei mit einer deutlichen Aufheizung an den Rändern der Probe. Es bildet sich ein gut sichtbarer Hitzering an den Kanten aus. Durch das Abbrechen der großen Fragmente kommt es auch nicht zum vollständigen Abbrennen der Probe. Das brennende Fragment löst sich vom Probenstab und nimmt so die Energie mit sich. Dabei entzündet sich die Baumwollwatte unterhalb des Probestabs.

Nach diesen Ergebnissen ist ein synergistischer Effekt zwischen Phoslite B 85 AX und FR 300 deutlich. Der Effekt reicht jedoch nicht für Klassifizierungen der Stufe V-0 aus.

5.10.5.Organophosphate/Phosphatester als Synergisten für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)

In Abschnitt 5.10.4 wurde der Effekt des Flamschutzmittels Phoslite B 85 AX gezeigt. Dieses setzt sich aus Aluminiumhypophosphit und dem Organophosphat Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylen bis phosphat (PX-200) zusammen. Im Folgenden soll die Wirkung von PX-200 allein sowie eines

weiteren Phosphatester PX-202 (4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat)) (siehe Abbildung 78) getestet werden. PX-200 ist thermisch stabil bis 300 °C und einem Schmelzpeak in der DSC Messung bei 99 °C. PX-202 ist thermisch bis hin zu 400 °C stabil und einem Schmelzpeak in der DSC Messung bei 188 °C. In beiden Organophosphaten hat der Phosphor eine Oxidationsstufe von V.

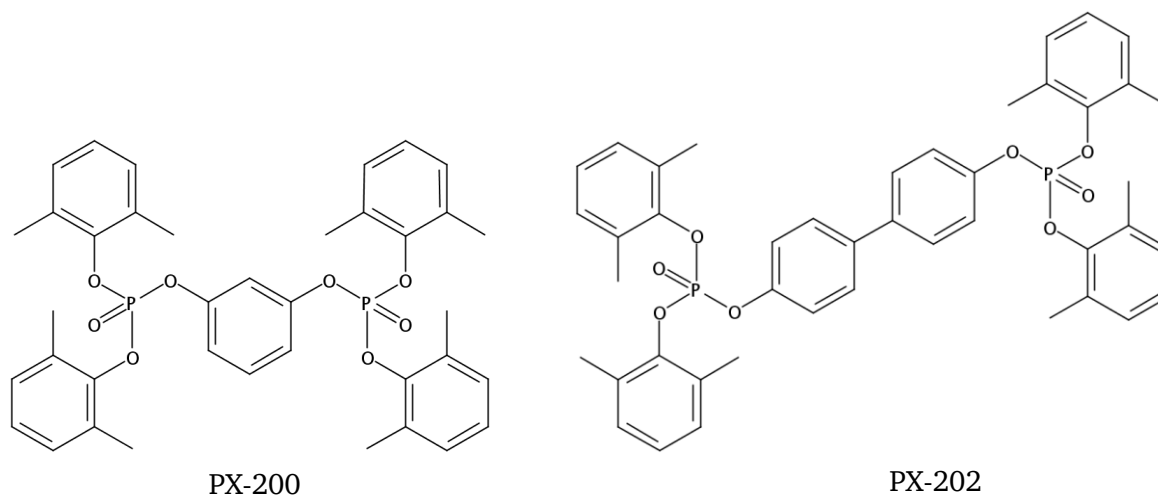


Abbildung 78: Darstellung von Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylen bis phosphat (PX-200) und 4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat) (PX-202).

Um die Ergebnisse der aus dem vorangegangenen Abschnitt 5.10.4 im Zusammenhang mit dem Flammschutzmittel PX-200 einzuordnen und den Effekt zu bewerten, wird die Mischung von Phoslite B 85 AX durch eine analoge Mischung von Aluminiumhypophosphit (FR 005) und Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylen bis phosphat (PX-200) nachgestellt. Diese besteht aus 85 Gewichtsprozent Aluminiumhypophosphit und 15 Gewichtsprozent PX-200. Zunächst wird die Leistung des Aluminiumhypophosphits in Kombination mit FR 300 untersucht. Dabei erreicht das Compound mit 8 % FR 005 und 2 % FR 300 keine Klassifizierung. Nach der ersten Beflammung verlöscht der Probenstab nach durchschnittlich 7,2 Sekunden. Nach der zweiten Beflammung brennt diese Probe vollständig ab. Die Probe mit der analogen Menge an Phoslite B 85 AX erzielt eine UL-94 V-2 Klassifizierung mit einer durchschnittlichen Gesamtbrennzeit von 8,4 Sekunden pro Probestab (siehe Abbildung 79). Daran wird zur Mischung von Aluminiumhypophosphit und PX-200 ein deutlicher Unterschied sichtbar. Weiterhin werden zwei Compounds mit der eigens zusammengestellten Flammschutzmittelmischung hergestellt und mit der kommerziellen Mischung verglichen.

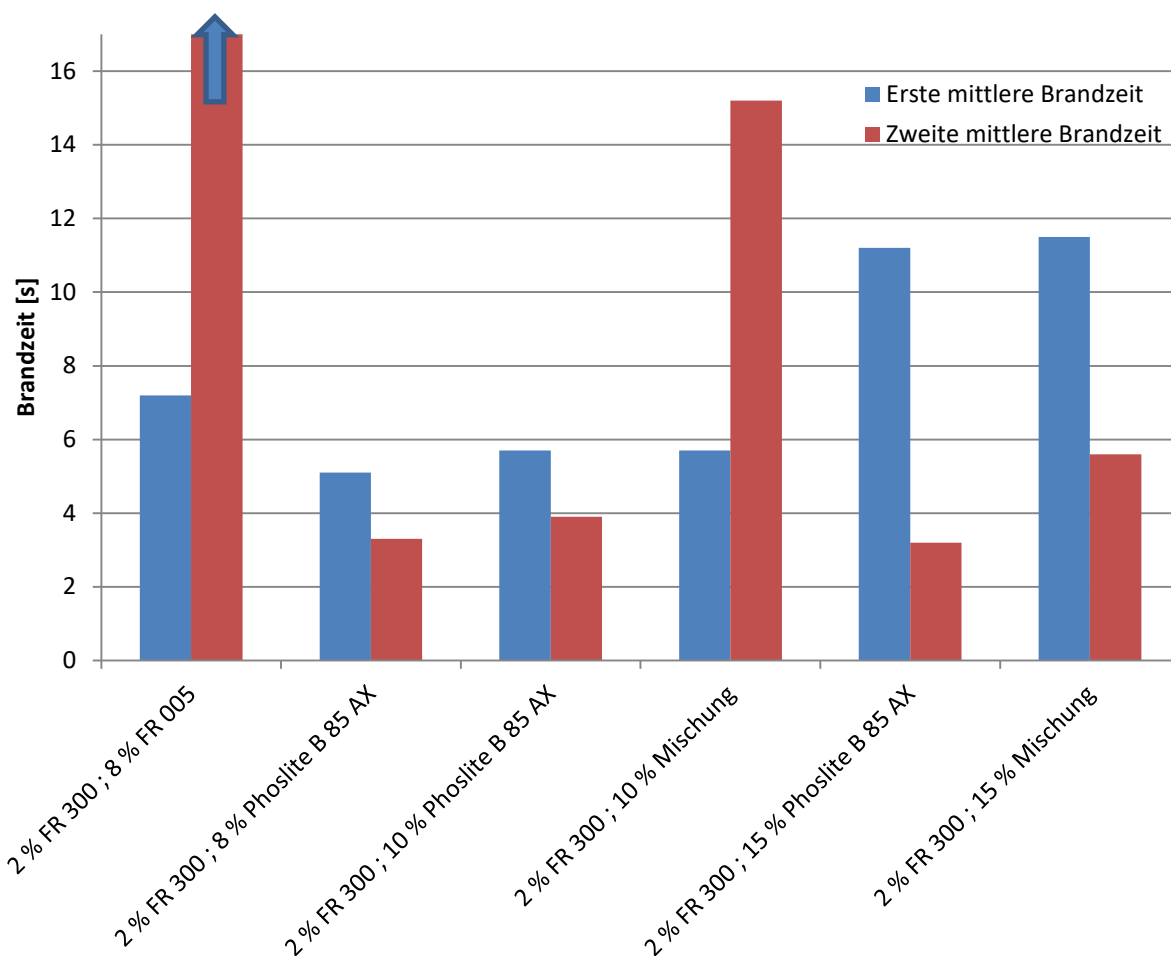


Abbildung 79: UL 94 Brandzeiten der PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen der Mischung aus 85 % FR 005 und 15 % PX-200 sowie FR 300 und Phoslite B 85 AX.

Bei einer Beladung von 2 % FR 300 und 10 % Phoslite B 85 AX wird eine V-2 Klassifizierung erreicht. Ein Compound mit einer vergleichbaren Beladung, mit der genannten Mischung aus FR005 und PX-200 resultiert ebenfalls in einer UL 94 V-2 Klassifizierung. Die erste mittlere Brandzeit ist für diese Compounds mit 7,5 Sekunden identisch. Die zweiten mittleren Brandzeiten unterscheiden sich leicht mit 3,9 Sekunden für das Compound, das Phoslite B 85 AX enthält, und 15,2 Sekunden für das Compound, das die analoge Mischung beinhaltet. Mit einer Beladung von 2 % FR 300 und 15 % des jeweiligen Synergisten werden nahezu identische erste mittlere Brandzeiten und vergleichbare zweite mittlere Brandzeiten, sowie UL 94 V-2 Klassifizierungen erhalten. So zeigt sich die Wirksamkeit der Mischung analog zu Phoslite B 85 AX.

Nachdem sich der große Effekt der Beimischung von 15 % PX-200 zum Aluminiumhypophosphit gezeigt hat, wird die Leistung des Organophosphats allein mit FR 300 getestet (siehe Tabelle 23). Mit einer Beladung von 15 % PX-200 ohne Beteiligung eines Synergisten, bekommt das Compound keine UL 94 Klassifizierung und brennt nach der zweiten Beflammung bis zur Halterung ab. Mit einer Beladung im Verhältnis 1:4 mit einer Gesamtbeladung von zehn Gewichtsprozenten misst man eine etwas kürzere erste mittlere Brandzeit. Nach der zweiten Beflammung brennt diese Probe jedoch ebenfalls vollständig ab. Demnach ist die Beladung an Flammenschutzmitteln nicht ausreichend oder das Verhältnis der Synergisten zueinander nicht effizient genug.

Im nächsten Schritt wird die Gesamtbeladung erhöht und das Verhältnis hin zu 2 % FR 300 und 10 % PX-200 verändert, um die flammhemmende Leistung der eingesetzten Synergisten drastisch zu

verbessern. Mit diesem Compound erzielt man eine UL 94 V-2 Klassifizierung mit einer ersten mittleren Brandzeit von 2,8 Sekunden und einer zweiten mittleren Brandzeit von 1,7 Sekunden. Damit kommt es zu einer Gesamtbrenndauer für alle fünf Prüfstäbe von 22,5 Sekunden. Daran wird deutlich, dass eine geringe Änderung der Beladung und des Verhältnisses einen immensen Einfluss auf das Ergebnis hat.

Mit einer weiteren Änderung der Beladung und des Verhältnisses der beiden Synergisten zueinander auf 2 % FR 300 und 15 % PX-200 wird noch immer die UL-94 V-2 Klassifizierung erreicht, jedoch mit einer verlängerten ersten mittleren Branddauer von 5,7 Sekunden und einer zweiten mittleren Brandzeit von 3,5 Sekunden. Dieser Effekt verstärkt sich noch einmal, wenn das Verhältnis und die Beladung weiter verändert werden, auf 5 % FR 300 und 10 % PX-200. Die erste mittlere Brandzeit beträgt 3,1 Sekunden und die zweite mittlere Brandzeit 12,2 Sekunden, was einer Gesamtbrenndauer von 76,5 Sekunden in Summe für fünf Probestäbe entspricht. Diese Proben erhalten ebenfalls die UL-94 V-2 Klassifizierung.

Tabelle 23: Zusammensetzung der PP Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an FR 300 und PX-200, sowie deren Brandergebnisse der UL 94 Prüfung.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer	UL 94 Klassifizierung
FR 300 PX-200	- 15	3,5	>80	>417,5	Keine Klassifizierung
FR 300 PX-200	2 8	2,6	>80	>400	Keine Klassifizierung
FR 300 PX-200	2 10	2,8	1,7	22,5	V-2
FR 300 PX-200	2 15	5,7	3,5	46	V-2
FR 300 PX-200	5 15	3,1	12,2	76,5	V-2

Analog dazu findet ein weiteres Organophosphat, PX-202, in Verbindung mit FR 300 Verwendung (siehe Abbildung 78). Dabei wird zunächst 15 % PX-202 in PP eingearbeitet und getestet (siehe Tabelle 24). Dieses Compound hat eine erste mittlere Brandzeit von 5,7 Sekunden. Sie ist damit geringfügig länger, als die vergleichbare Probe mit PX-200. Nach der zweiten Beflammung brennt die Probe vollständig ab. Die Probe mit 2 % FR 300 und 8 % PX-200 erzielt keine Klassifizierung, durch den Austausch von PX-200 mit PX-202 resultiert das Compound in einer UL 94 V-2 Klassifizierung. Wobei für die erste mittlere Brandzeit 2,1 Sekunden gemessen werden und für die zweite mittlere Brandzeit 2,3 Sekunden. Somit kommt man für 5 Probestäbe auf eine Gesamtbrenndauer von 22 Sekunden. Diese Brandzeit entspricht den Ergebnissen des Compounds, das 2 % FR 300 und 10 % PX-200 enthält. Demnach zeigt sich für PX-202 ein geändertes Verhalten in Abhängigkeit zum Mischungsverhältnis der beiden Synergisten zueinander. Nach Veränderung der Beladung auf 2 % FR 300 und 10 % PX-202 verlängert sich die Gesamtbrenndauer für fünf Probestäbe auf 39,5 Sekunden.

Bei einer Erhöhung der Anteile auf 2 % FR 300 und 15 % PX-202 erreicht das Compound eine vergleichbare erste mittlere Brandzeit von 3,2 Sekunden und einer zweiten mittleren Brandzeit von 3 Sekunden. Für dieses Compound wird viermal eine UL-94 V-2 Klassifizierung, sowie eine UL-94 V-0 Klassifizierung erlangt. Beim Compound mit 5 % FR 300 und 15 % PX-202 verändert sich die

Brandzeit nur geringfügig hin zu einer Gesamtbrenndauer, über alle fünf Probestäbe, von 28,5 Sekunden.

Tabelle 24: Zusammensetzung der PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an FR 300 und PX-202, sowie deren Brandergebnisse der UL 94 Prüfung.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer	UL 94 Klassifizierung
FR 300	-	5,7	>80	>405	Keine Klassifizierung
PX-202	15				
FR 300	2	2,1	2,3	22	V-2
PX-202	8				
FR 300	2	4,4	3,5	39,5	V-2
PX-202	10				
FR 300	2	3,2	3	31	1 x V-0 4 x V-2
PX-202	15				
FR 300	5	1,8	3,9	28,5	V-2
PX-202	15				

Durch den Einsatz von PX-202 erhält man schon bei geringeren Beladungen identische bzw. etwas bessere Ergebnisse als bei vergleichbaren Beladungen von FR 300 und PX-200. Die Brenndauer der unterschiedlichen Compounds ist für die, die PX-202 enthalten etwas kürzer als für die, die PX-200 enthalten. Es handelt sich dabei lediglich um geringe Unterschiede. Diese können durch die Biphenylgruppe des Moleküls PX-202 hervorgerufen werden, welche im Brandfall eine Charbildung begünstigen können.

5.10.6. Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonat (PSPPP) als Synergist für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)

Zusätzlich zu den vorangegangenen Phosphorverbindungen wird das Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonat (PSPPP) (siehe Abbildung 80) in Verbindung mit FR 300 getestet. Diese polymere phosphor- und schwefelhaltige Verbindung besitzt keinen Schmelzpunkt und beginnt, ab einer Temperatur von 380 °C, sich zu zersetzen. Der enthaltene Phosphor hat hier eine Oxidationsstufe von V.

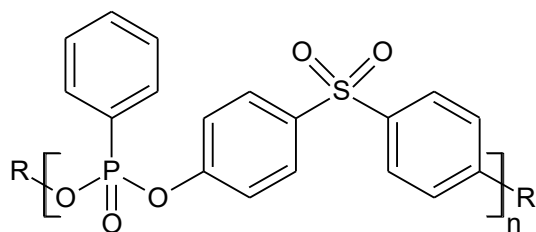


Abbildung 80: Abbildung von Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonat (PSPPP).

Um einen Überblick über die flammhemmende Wirkung von dem potenziell synergistischen System von FR 300 und PSPPP zu erhalten, werden Compounds mit unterschiedlichen Verhältnissen und unterschiedlichen Beladungen der beiden Flammenschutzmittel geprüft (siehe Abbildung 81). 15 % PSPPP reichen nicht aus, um eine UL 94 Klassifizierung zu erreichen. Dieses Compound brennt vollständig bis zur Halterung ab. Auch Compounds mit einem höheren Anteil an FR 300 als PSPPP

bekommen keine UL 94 Klassifizierungen. Erst ab einem Verhältnis von 1:1 mit einer Gesamtbeladung von 12 Gewichtsprozent erzielt dieses Compound eine UL 94 V-2 Klassifizierung. Die restlichen Compounds haben Gesamtbeladungen von 7 % bis 17 % mit Verhältnissen von 1:2 bis hin zu 1:7,5. Sie resultieren alle in einer UL94 V-2 Klassifizierung.

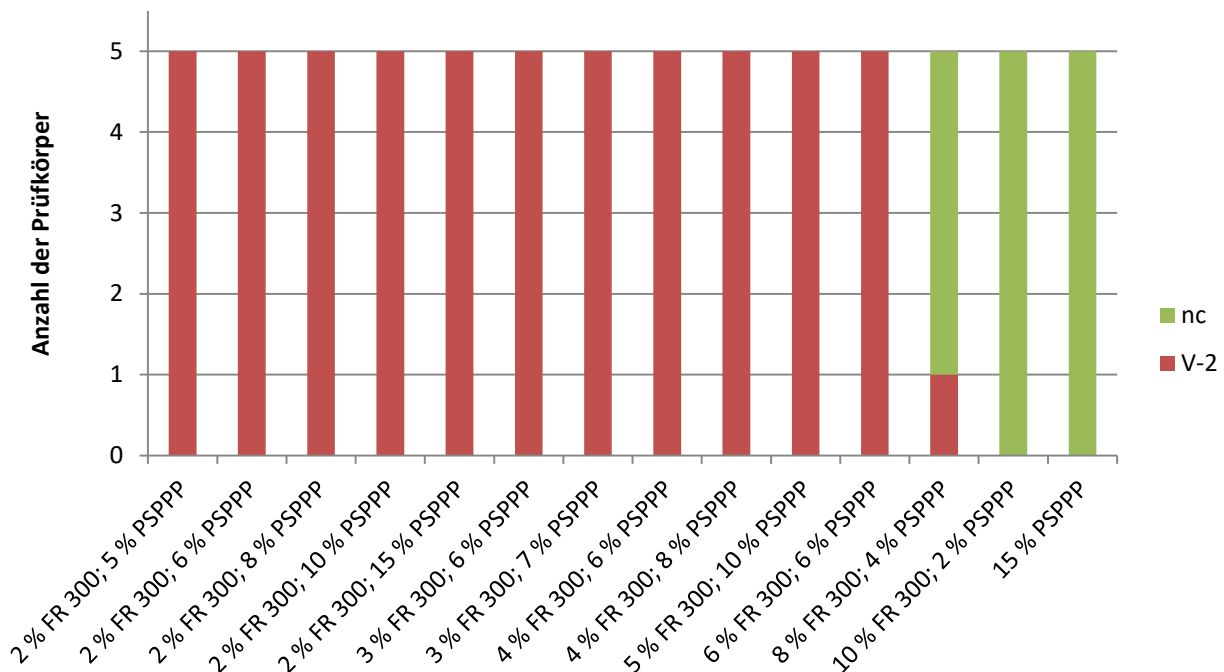


Abbildung 81: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit unterschiedlichen Anteilen an PSPPP, sowie der Kombination aus PSPPP und FR 300.

Tatsächliche Unterschiede der flammhemmenden Wirkung zeigen sich erst bei Betrachtung der Brandzeiten (siehe Abbildung 82). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier nur die Compounds aufgetragen, die eine V-2 Klassifizierung erreichen. Insgesamt haben alle Compounds nur kurze Brandzeiten. Die kürzesten Gesamtbrandzeiten, von unter einer Sekunde, erzielen die Compounds mit 2 % FR 300 und 8 % PSPPP, 2 % FR 300 und 15 % PSPPP sowie 4 % FR 300 und 6 % PSPPP. Diese Konzentrationen finden im Folgenden auch für die weiterführenden Versuche in den Abschnitten 5.11 und 5.12.1 Verwendung. Die Compounds bekommen trotz kurzer Brandzeiten keine V-0 Klassifizierung. Eine mögliche Ursache hierfür ist eine schlechte Dispergierung, da PSPPP während der Einarbeitung nicht aufschmilzt und es so zu einer ungleichmäßigen Einarbeitung kommen kann.

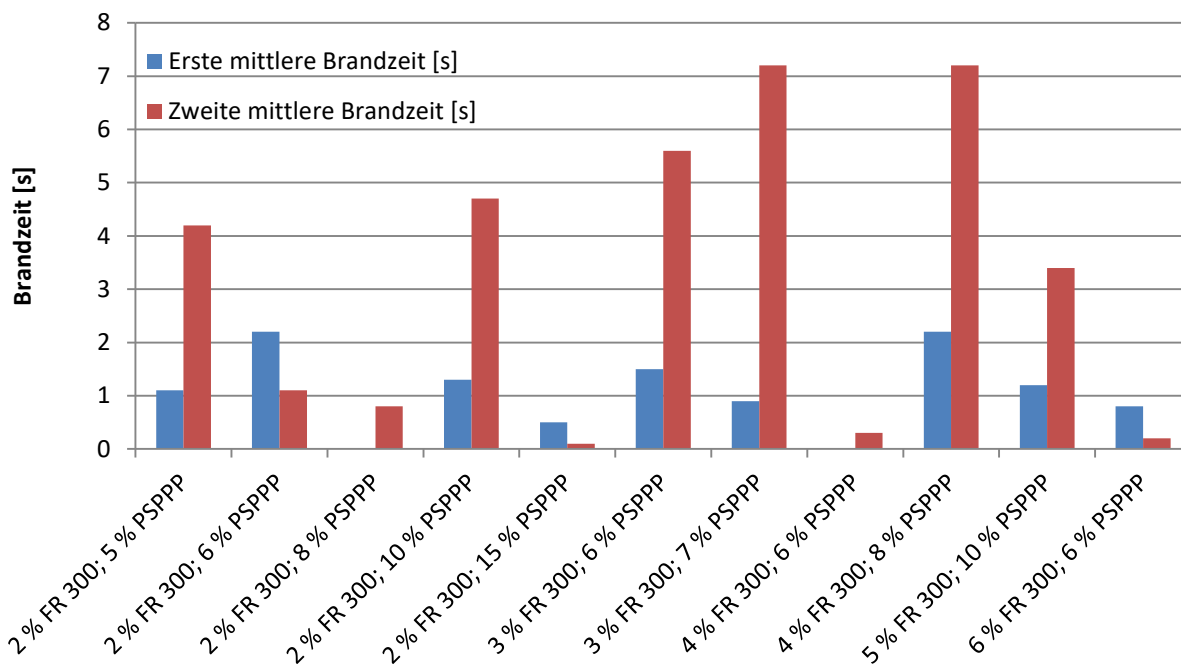


Abbildung 82: Brandzeiten des UL 94 Tests von PP-Compounds mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Beladungen von PSPPP und FR 300.

Betrachtet man die Compounds mit einer Zusammensetzung von 2 % FR 300 und 5 % PSPPP, 2 % FR 300 und 15 % PSPPP, 10 % FR 300 und 2 % PSPPP sowie 15 % PSPPP mittels simultaner TGA/DSC, so kann man im Bereich von 380 °C bis 490 °C unterschiedliche endotherme Signale erkennen (siehe Abbildung 83). Die Energien werden über die Peakflächen der DSC Kurven bestimmt. Dabei sind die jeweiligen Energien auf die Masse normiert.

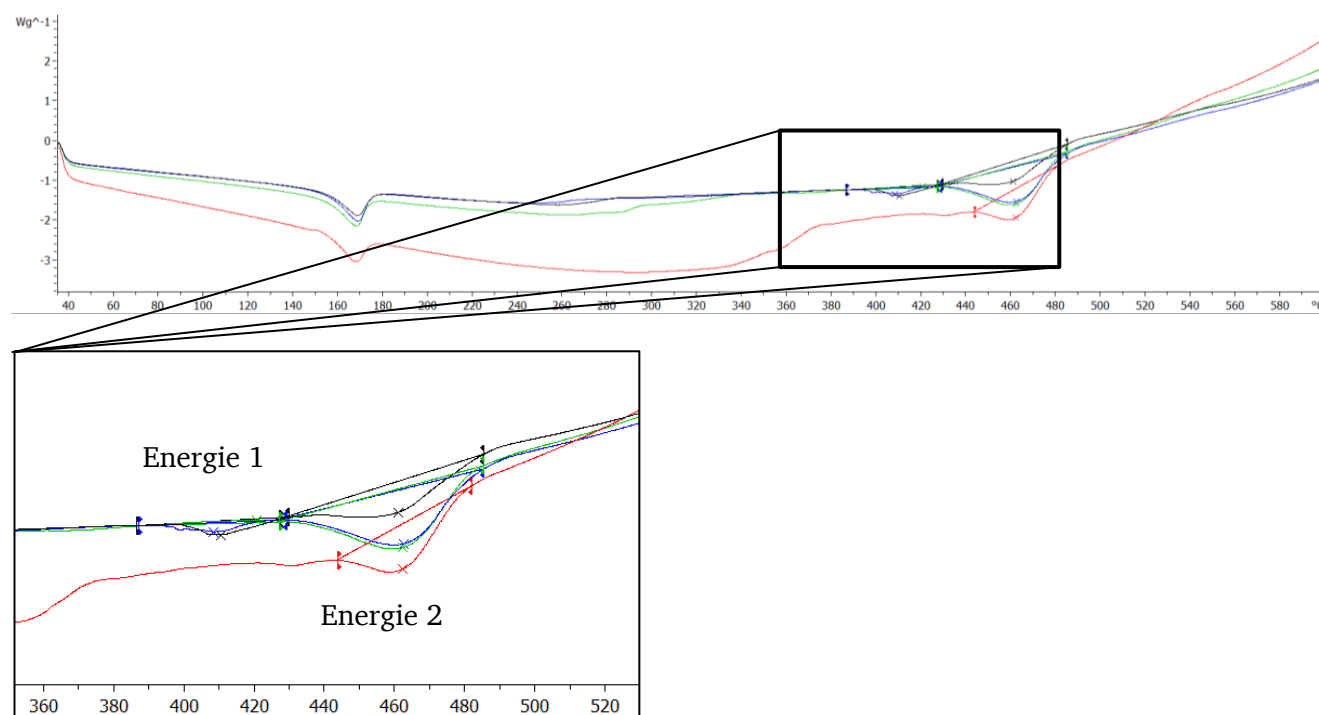


Abbildung 83: Ergebnisse der DSC Messungen von PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an unterschiedlichen Mischungen an FR 300 und PSPPP. Zu sehen sind Compounds mit 2 % FR 300 und 5 % PSPPP (blau), 2 % FR 300 und 15 % PSPPP (schwarz), 10 % FR 300 und 2 % PSPPP (grün) und 15 % PSPPP (rot). Der Bereich zwischen 350 °C und 530 °C wird zusätzlich vergrößert dargestellt.

Die Proben mit den variierenden Beladungen zeigen Unterschiede in ihrem Verlauf. Proben, die eine UL 94 V-2 Klassifizierung erhalten, haben einem endothermen Peak bei 417 °C bzw. 419 °C. Die Compounds ohne einen Anteil an FR 300 bzw. mit einem höheren Anteil an FR 300 als PSPPP haben lediglich einen endothermen Peak bei 470 °C. Das Compound mit dem besseren Ergebnis, mit einer Gesamtbrenndauer von unter einer Sekunde pro Prüfstab (2 % FR 300 / 15 % PSPPP, schwarz), verbraucht eine Energie von 23,7 J/g und damit 9,5 J/g mehr als der Compound (2 % FR 300 / 5 % PSPPP; blau), der eine Gesamtbrenndauer für einen Prüfstab von 5,3 Sekunden (siehe Tabelle 25) erlangt. Für die Compounds, die keine Klassifizierung erreichen, ist weder ein endothermes noch ein exothermes Signal sichtbar.

Tabelle 25: Zusammensetzungen der mittels simultaner TGA/DSC untersuchten PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an FR 300 und PSPPP mit den jeweils erreichten Energien und den zugehörigen Branddauern.

Mischungsverhältnis FR 300 : PSPPP	Farbe	Energie1	Energie2	1ste und 2te mittlere Brandzeit
2 % / 5%	blau	-14,2 J/g	-156,9 J/g	1,1 s 4,2 s
2 % / 15 %	schwarz	-23,7 J/g	-90,0 J/g	0,5 s 0,1 s
10 % / 2 %	grün	-	-170,8 J/g	2,8 s > 80 s
- % / 15 %	rot	-	-88,4 J/g	0 s 56,4 s

Zusätzlich wird der Brandvorgang des am besten getesteten Compounds mit 2 % und 15 % PSPPP sowie der Compound mit 15 % PSPPP während der Brandprüfung mittels Infrarot-Wärmekamera überwacht. Mit Beginn der Prüfung kommt es zum Temperaturanstieg. Die unterschiedlich langen Vorlaufzeiten sind dem Versuchsaufbau geschuldet.

Da bei dem Compound mit der Kombination aus FR 300 und PSPPP ein endothermer Effekt zu beobachten ist, wird erwartet, dass das Compound eine niedrigere Temperatur während der Brandprüfung erreicht. Dies wird durch die Auftragung der gemessenen Temperaturen gegen die Zeit bestätigt (siehe Abbildung 84). Hier wird deutlich, dass das Compound mit lediglich 15 % PSPPP während der Brandprüfung schnell in der Temperatur ansteigt bis auf einen Plateauwert um 490 °C und die Probe vollständig abgebrannt ist. Das Compound mit 2 % FR 300 und 15 % PSPPP erhält während der ersten Beflammung Werte um 415 °C und verlöscht nach der Beflammung in weniger als einer Sekunde. Das Compound kühlt in der Zeit zwischen der ersten und zweiten Beflammung auf einen Wert von 301 °C ab. Während der zweiten Beflammung steigt die Temperatur der Probe auf 460 °C an. Nach den zehn Sekunden der zweiten Beflammung verlöscht der Probekörper nach einem Bruchteil einer Sekunde und verliert schnell wieder an Temperatur. Die Probe mit der Kombination aus FR 300 und PSPPP beginnt erst bei der zweiten Beflammung, in sehr kleinen Tropfen, brennend abzutropfen.

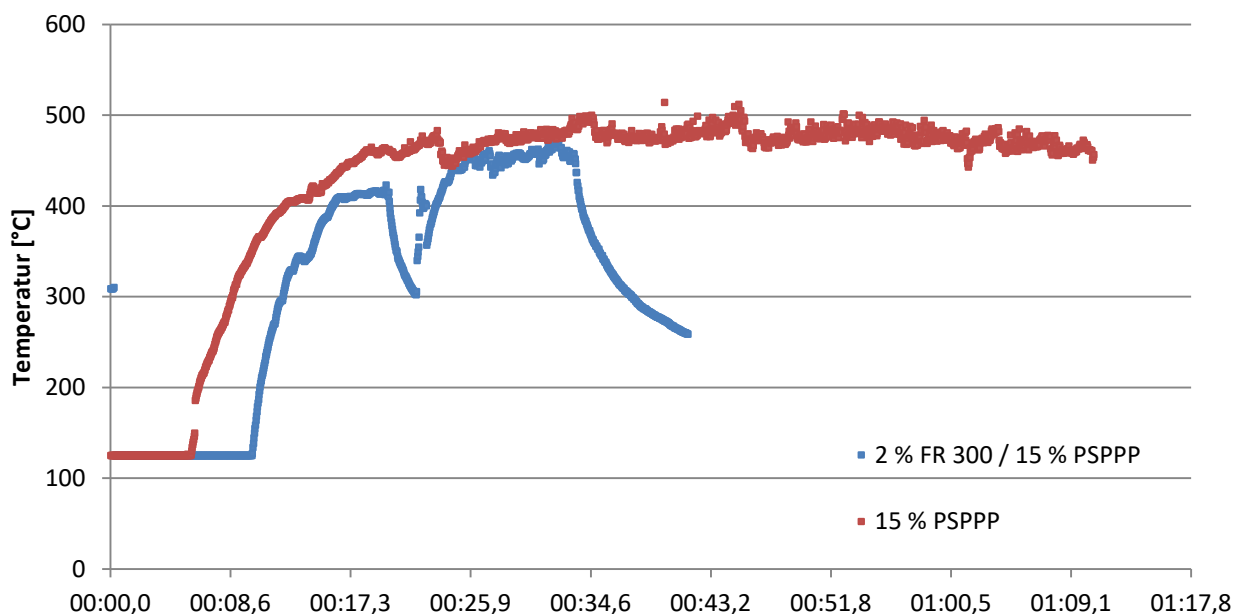
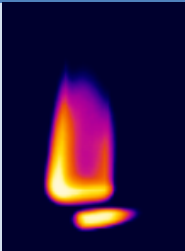
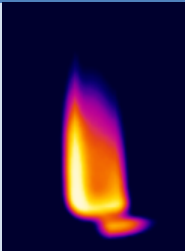
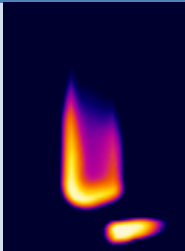


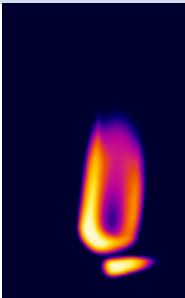
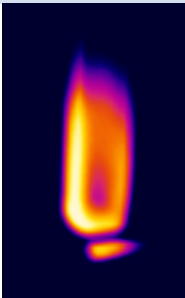
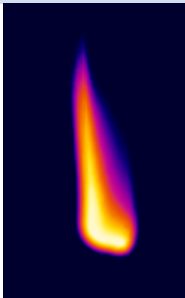
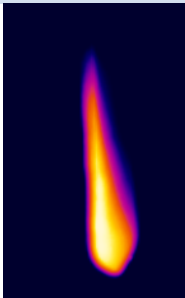
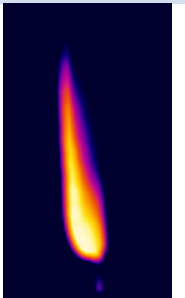


Abbildung 84: Temperatur-Zeit-Diagramme, der Compounds mit 2 % FR 300 und 15 % PSPPP (blau) sowie 15 % PSPPP (rot) aufgenommen während der UL 94 Prüfung mittels IR-Wärmebildkamera.

In Tabelle 26 werden die Bilder der Temperaturmessungen mit dem Verlauf der Zeit dargestellt. Die Probe mit 2 % FR 300 und 15 % PSPPP kommt schnell auf eine Temperatur von 423 °C, was bereits im Temperatur-Zeit-Diagramm sichtbar ist. Zwischen der ersten und zweiten Beflammung fällt die Temperatur des Prüfstabes auf 301,9 °C ab. Bei der zweiten Beflammung steigt die Temperatur auf einen höheren Wert von bis zu 464 °C an, was dazu führt, dass das Compound brennend abtropft und die Baumwollwatte unterhalb der Probe entzündet wird. Dies ist die Begründung für die V-2 Klassifizierung. Das Vergleichscompound mit 15 % PSPPP brennt nach der ersten Beflammung vollständig ab. Die Temperatur dieser Probe steigt zwar schnell an, jedoch nicht so schnell, wie das vergleichbare Compound mit zusätzlichen 2 % FR 300. Nach den zehn Sekunden der ersten Beflammung misst man für die Probe einen Wert von 416,2 °C. Nach dieser Beflammung verlöscht das Compound nicht mehr. Die Temperatur erreicht im Verlauf des Brandes 15 Sekunden nach der Beflammung einen Wert von 477,9 °C und steigt im Verlauf des Brands weiter an.

Tabelle 26: Aufnahmen der Temperaturen während des UL 94 Tests von den PP-Compounds, mit 15 % PSPPP sowie 2 % FR 300 und 15 % PSPPP. Die Aufnahmen wurden nach 5 Sekunden Beflammung, nach 10 Sekunden Beflammung, zwischen den zwei Beflammungszyklen und dann wieder nach 5 und 10 Sekunden der zweiten Beflammung aufgenommen. Die Werte der Probe mit 15 % PSPPP werden nach der ersten Beflammung in 5 Sekunden-Schritten festgehalten.

2 % FR 300 / 15 % PSPPP				
				
Nach 5.1 Sekunden 398,2 °C	Nach 10.1 Sekunden 423,4 °C	Zwischen Beflammung 1 & 2 301,9 °C	Nach 5.2 Sekunden 452,8 °C	Nach 10.2 Sekunden 464,2 °C
15 % PSPPP				
				
Nach 5.1 Sekunden 368,2 °C	Nach 10.1 Sekunden 416,2 °C	5 Sekunden nach der ersten Beflammung 463,9 °C	10 Sekunden nach der ersten Beflammung 458,0 °C	15 Sekunden nach der ersten Beflammung 477,9 °C

Insgesamt wird für die Kombination PSPPP und FR 300 ein synergistischer Effekt deutlich. Dabei ist PSPPP allein nicht in der Lage das Compound zu einer UL 94 Klassifizierung zu bringen. Eine Mischung mit einer Kombination der beiden Substanzen, mit einem größeren Anteil an PSPPP als FR 300, zeigt eine niedrigere Temperatur während der Brandprüfung, als die Compounds, die nur PSPPP enthalten.

5.10.7. Fazit der Untersuchung mit weiteren Synergisten für O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)

In den Abschnitten 5.10.1 bis 5.10.6 wurden anorganische und phosphororganische Verbindungen auf ihre synergistische Wirkung im Zusammenhang mit dem Imidester FR 300 hin untersucht. Bei den drei getesteten anorganischen Flammenschutzmitteln Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid und Böhmit konnte in diesen Versuchen nur für Aluminiumhydroxid eine synergistische Wirkung festgestellt werden. Mit einer Beladung von 30 % $\text{Al}(\text{OH})_3$ und 1 % FR 300 wird viermal die V-2 Klassifizierung und einmal die V-0 Klassifizierung erhalten und so die notwendige Beladung von Aluminiumhydroxid für eine UL 94 Klassifizierung um 30 bis 50 % gegenüber dem Industriestandard reduziert.

Weitere Versuche wurden mit dem Phenoxyphosphazenenoligomer SPB-100 durchgeführt. Wie auch PCO 900 hat SPB-100 zusammen mit FR 300 einen synergistischen Effekt. Eine Beladung von 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 ist ausreichend um die UL 94 V-0 Klassifizierung zu erhalten. Für dieses

System wiederholen sich die Beobachtungen, die bereits für das System mit PCO 900 gesehen wurden. Die Compounds, die in der thermogravimetrischen Analyse bei der geringsten Temperatur an Masse verlieren, liefern die besten Ergebnisse. Auch für dieses System gibt es einen Zusammenhang mit der frei werdenden Energie und der UL 94 Klassifizierung. Hierfür wurde bei der simultanen TGA/DSC Messung gesehen, dass mit zunehmender frei werdender Energie die Ergebnisse der Brandprüfung besser ausfallen.

Bei den Untersuchungen der Substanzen nach einem dreiminütigem Tempervorgang ist für SPB-100 allein weder im ^1H -NMR noch im ^{31}P -NMR eine Veränderung sichtbar. Durch die Kombination aus SBP-100 und FR 300 wird der Zerfall von FR 300 beschleunigt, was in den NMR Spektren deutlich ist. Die Wirksamkeit dieser Synergisten konnte sowohl in reinem PP, in schlagzähmodifiziertem PP als auch in HDPE, LLDPE, LDPE und mPE festgestellt werden. In PP stellt sich ein leichteres Abtropfen wieder als Vorteil dar. In den Polyethylen Typen kann SPB-100 und FR 300 die UL 94 V-2 Klassifizierung erreichen.

Bei der Überprüfung von Natriumhypophosphit, Aluminiumhypophosphit sowie einer Mischung aus Aluminiumhypophosphit mit 15 % eines Phosphatesters (Phoslite B 85 AX) auf einen synergistischen Effekt hin, ist dieser nur für letzteres festzustellen. Mit einer Beladung von 3 % FR 300 und 6 % Phoslite B 85 AX wird die V-2 Klassifizierung mit sehr kurzen Brandzeiten erhalten. Dieses Ergebnis korreliert ebenfalls mit denen der Messungen der simultanen TGA/DSC, bei der für ein Mischungsverhältnis von 1:2 die größte Peakfläche im relevanten Temperaturbereich festgestellt wird.

Auch die Phosphatester PX-200 und PX-202 erzielen mit 15 Gewichtsprozenten zusammen mit 2 Gewichtsprozenten FR 300 die V-2 Klassifizierung mit ebenfalls kurzen Brandzeiten.

Als weiterer phosphorhaltiger Synergist für FR 300 konnte das Polysulfonylphosphat PSPPP identifiziert werden. Dabei resultierten Compounds mit 2 % FR 300 und 8 % PSPPP sowie 4 % FR 300 und 6 % PSPPP in der V-2 Klassifizierung mit Gesamtbrennzeiten von unter einer Sekunde.

So konnten mit einigen Synergisten für den Imidester FR 300 sehr gute Ergebnisse in Polypropylen und Polyethylen erreicht werden. Um die Leistung weiter zu optimieren, soll der Einfluss des Mahlgrades betrachtet werden.

5.11. Einfluss der Partikelgröße auf die flammhemmende Wirkung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 bzw. FR 300 m) in Kombination mit Dimethylspiroposphat (PCO 900 und PCO 910).

Ein wichtiger Einfluss auf die Performance eines Flammenschutzmittels kann dessen Verteilung in der Polymermatrix sein.^{[153] [154]} Um deren Einfluss im Polymer bewerten zu können, werden die Möglichkeiten des FR 300 dahingehend verändert, dass es feiner im Polymer verteilbar ist. Da es sich bei FR 300 um ein nicht aufschmelzendes, unlösliches Flammenschutzmittel handelt, soll sich durch dessen Vermahlen seine Dispergierung im Polymer verbessern. Dabei hat das vermahlene FR 300 (FR 300 m) nach dem Mahlvorgang Partikelgrößen von $3,8\ \mu\text{m}$ bis $10,78\ \mu\text{m}$. Um den Synergisten PCO 900 besser in der Polymermatrix zu verteilen, wird im Folgenden PCO 910 eingesetzt, welches speziell zu einer besseren Verteilbarkeit hin verändert wurde. Ausgangspunkt ist das Compound mit 2 % FR 300 und 5 % PCO 900 in PP, das eine V-2 Klassifizierung erhalten hat (siehe Abbildung 85). Von diesem Compound wird zunächst das zuvor verwendete FR 300 gegen vermahlene FR 300 (FR 300 m) ausgetauscht. Im Anschluss wird das zuvor verwendete FR 300 in Kombination mit PCO 910 getestet. Abschließend wird FR 300 m in Kombination mit PCO 910 getestet. Auf dieses Weise soll der Einfluss der Partikelgröße für dieses synergistische System ermittelt werden.

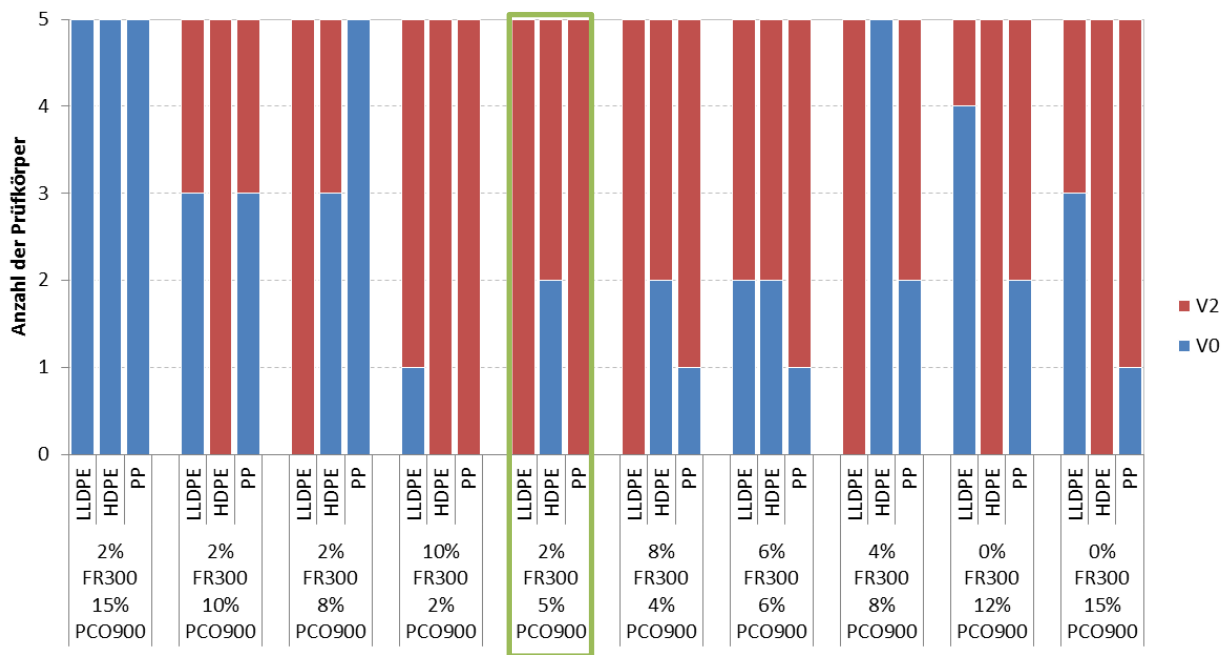


Abbildung 85: UL 94 Ergebnisse der Compounds mit variierenden Konzentrationen von FR 300 und PCO 900 in LLDPE, HDPE und PP.

Wie zuvor beschrieben, werden die folgenden Compounds mit den Ergebnissen des Compounds mit 2 % FR 300 und 5 % PCO 900 verglichen, welches eine UL 94 V-2 Klassifizierung erreicht. Bereits für die identische Konzentration wird, mit FR 300 m, statt einer V-2 Klassifizierung eine V-0 Klassifizierung erzielt (siehe Abbildung 86). Die Konzentration an FR 300 m wird während der Versuche immer weiter reduziert. Bis zu einer Konzentration von 1,5 % FR 300 m und 7 % PCO 900 wird eine V-0 Klassifizierung erhalten. Das macht deutlich, dass die bessere Verteilung des Flammschutzmittels das Resultat des Compounds erheblich verbessert.

Um weitere Struktureigenschaftsbeziehungen bewerten zu können, wird im nächsten Schritt PCO 900 gegen das besser dispergierbare PCO 910 ausgetauscht (siehe Abbildung 86). Die flammhemmende Wirkung des Compounds mit 2 % FR 300 und 5 % PCO 910 erreicht zweimal eine V-0 Klassifizierung. Demnach verbessert sich die Leistung durch das PCO 910 etwas. Jedoch wird keine reine V-0 Klassifizierung erhalten, also reicht der alleinige Austausch von PCO 900 durch PCO 910 nicht aus, um eine V-0 Klassifizierung dieser Compounds herbeizuführen.

Aus diesem Grund wird im Folgenden die Kombination aus FR 300 m und PCO 910 in PP eingesetzt (Abbildung 86), um so den gemeinsamen Effekt zu bewerten. Hier erzielt man mit 2 % FR 300 m und 5 % PCO 910 die UL 94 Klassifizierung V-0. Auch wenn die Konzentration an FR 300 m abgesenkt wird, werden weiterhin gute Ergebnisse erreicht.

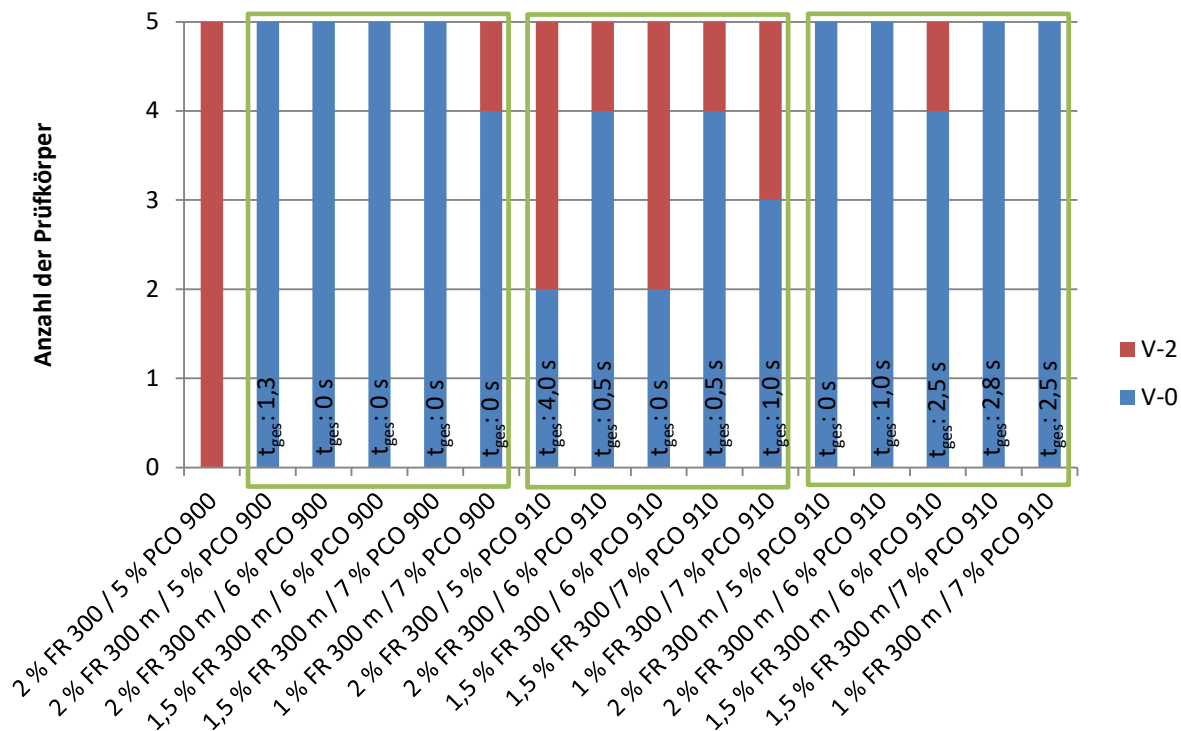


Abbildung 86: Vergleich der UL 94 Ergebnisse der Compounds, die FR 300, FR 300 m, PCO 900 und PCO 910 enthalten.

Zur weiteren Optimierung wird die Konzentration an FR 300 m und PCO 910 weiter abgesenkt (Abbildung 87). Die geringste Gesamtkonzentration, die eine Klassifizierung von V-0 erreicht, ist 1,5 % FR 300 m und 3,5 % PCO 910, wobei es sich hier um das Optimum für dieses System handelt. Wird die Konzentration an PCO 910 auf 3 % abgesenkt wird nur noch einmal eine V-0 und viermal eine V-2 Klassifizierung erreicht.

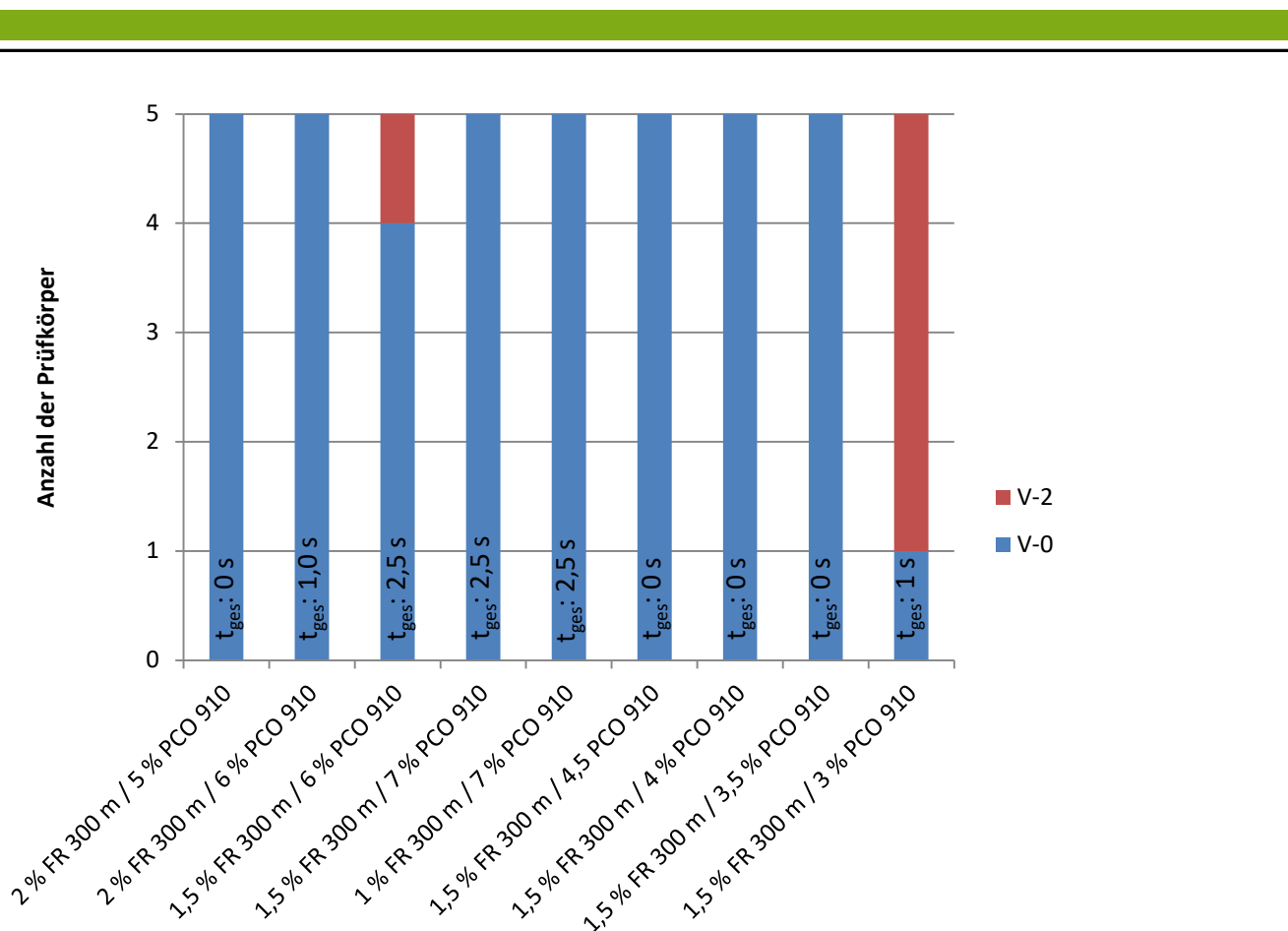


Abbildung 87: UL 94 Ergebnisse der Compounds mit variierenden Konzentrationen an FR 300 m und PCO 910 in PP.

Anhand dieser Versuche wird deutlich, dass die Größe der Flammenschutzpartikel einen deutlichen Einfluss auf das Ergebnis der Brandprüfung hat. Das beste Ergebnis wird erreicht, wenn beide Substanzen möglichst fein sind. Daher soll unter Abschnitt 5.12 getestet werden, ob sich durch Änderungen am Molekül dessen Wirkung durch einen angepassten Schmelzpunkt verbessert.

5.11.1. Einfluss der Partikelgröße auf die flammhemmende Wirkung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 m) in Kombination mit Phosphazen (SPB-100)

In Abschnitt 5.10.2 wurde der Effekt weiterer phosphororganischer Flammenschutzmittel untersucht. Die mit den besten Ergebnissen werden erneut mit dem vermahlenden FR 300 (FR 300 m) getestet. Hierzu zählt auch SPB-100. Es wird von der bekannten Konzentration von 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 ausgegangen und die Gesamtbeladung und das Verhältnis der beiden Flammenschutzmittel zueinander abgesenkt (Abbildung 88). So wird überprüft, ob durch die kleineren FR 300 m Partikel, die Effizienz des in Abschnitt 5.10.3 geprüften synergistischen Systems weiter gesteigert werden kann. Hier ist lediglich eine Steigerung durch die verbesserte Verteilung durch das feiner vermahlene FR 300 m zu erwarten, da der Synergist dieses Systems, SPB-100 bei den angewandten Verarbeitungstemperaturen bereits aufschmilzt und sich so gleichmäßig im Compound verteilen kann. Mit 3,5 % FR 300 m und 10 % SPB-100 sowie 3 % FR 300 m und 9 % SPB-100 erreichen beide Compounds jeweils UL 94 V-2 Klassifizierungen. Auch die Kombination von 2 % FR 300 m und 8 % SPB-100 wird dieser Klassifizierung zugeordnet. Dabei ist die Gesamtbrenndauer der drei Compounds mit 6,2; 10 und 5 Sekunden im gleichen Bereich. Bei der Kombination mit 5 % FR 300 m und 5 % SPB-100 erlangt das identische Ergebnis von vier V-0 Klassifizierungen und einer V-2 Klassifizierung wie für das analoge

Compound mit dem unvermahlenden FR 300t. Mit 4 % FR 300 m und 9 % SPB-100 erzielt das System die V-0 Klassifizierung. So wird erneut deutlich, dass nicht nur die Beladung allein entscheidend ist, sondern auch das Verhältnis der beiden Komponenten zueinander.

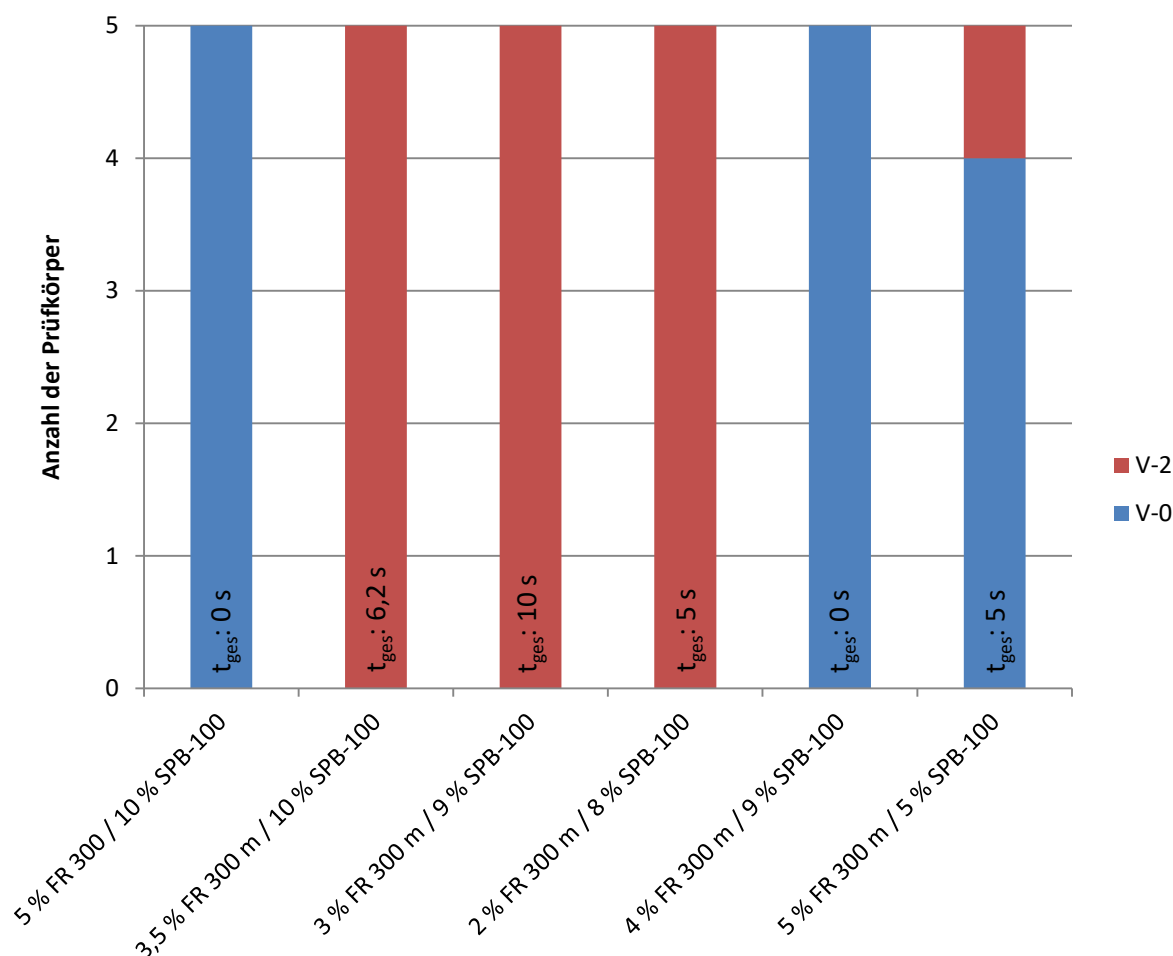


Abbildung 88: UL 94 Ergebnisse der Compounds mit variierenden Konzentrationen an FR 300 m und SPB-100 in PP.

Wie bereits zu Beginn vermutet, ist der Unterschied in den Klassifizierungen mit den entsprechend niedrigeren Konzentrationen an FR 300 m und SPB-100 nicht so stark ausgeprägt, wie bei den Compounds mit PCO 900 und FR 300, die durch PCO 910 und FR 300 m ersetzt werden. Da bei diesem System beide Komponenten feiner, bzw. in ihrem Dispergierverhalten verbessert sind, erhalten sie eine deutlich bessere Klassifizierung bei einer niedrigeren Konzentration, als das System mit SPB-100 und FR 300 m, bei dem nur eine Komponente verbessert wurde.

5.11.2. Einfluss der Partikelgröße auf die flammhemmende Wirkung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 m) in Kombination mit Aluminiumhypophosphit und Organophosphat (Phoslite B 85 AX)

Ein weiterer Synergist, der in Verbindung mit dem vermahlenden FR300 m getestet wird, ist die in 5.10.4 beschriebene Kombination aus Aluminiumhypophosphit und dem Organophosphat Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenyl bis phosphat(PX-200) (Phoslite B 85 AX). Hierfür wurden exemplarisch die Beladungen der Compounds gewählt, die in den Versuchen mit dem unvermahlenden FR 300 die

kürzesten Brandzeiten aufweisen (siehe Abbildung 74). Dabei handelt es sich um die Compounds mit 2 % FR 300 und 2 % Phoslite B 85 AX, 3 % FR 300 und 6 % Phoslite B 85 AX sowie 3 % FR 300 und 7 % Phoslite B 85 AX, die nun mit FR 300 m nachgestellt werden (siehe Tabelle 27).

Hier zeigt sich, dass das Compound mit 2 % FR 300 m und 8 % Phoslite B 85 AX und das Compound mit 3 % FR 300 m und 7 % Phoslite B 85 AX eine V-2 Klassifizierung erlangen, während das Compound mit 3 % FR 300 m und 6 % Phoslite B 85 AX dreimal in der V-2 Klassifizierung resultiert und zweimal ohne Klassifizierung bleibt.

Tabelle 27: Zusammensetzung und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit FR 300 m und Phoslite B 85 AX.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer	UL 94 Klassifizierung
FR 300 m Phoslite B 85 AX	2 8	4,9	1,1	30	V-2
FR 300 m Phoslite B 85 AX	3 6	4	20,8	124	3 x V-2 2 x nc
FR 300 m Phoslite B 85 AX	3 7	4,8	7,7	62,5	V-2

Um den Effekt der kleineren Partikel des FR 300 m auf dieses System zu bewerten, werden die erhaltenen Ergebnisse mit den vorangegangenen Ergebnissen mit FR 300 verglichen (siehe Abbildung 89). Hier wird deutlich, dass für dieses System die kleineren Partikel von FR 300 m, für das Compound, keinen Vorteil darstellen. Das Compound mit 2 % FR 300 m und 8 % Phoslite B 85 AX hat durch die feineren Partikel kürzere Brandzeiten, da es während der UL-94 Prüfung aber immer noch zu brennendem Abtropfen kommt und so die Baumwollwatte entzündet wird, erhält dieses Compound weiterhin nur eine V-2 Klassifizierung. Die anderen zwei getesteten Compounds zeigen sogar eine längere Brandzeit und damit eine Verschlechterung der flammhemmenden Eigenschaften. Demnach scheint eine feinere Verteilung keinen ausreichenden Einfluss auf das benötigte Verhältnis der Synergisten zueinander zu haben. Zu Beginn kann sich das Flammenschutzmittel durch kleinere Partikel besser verteilen. Dies scheint jedoch nicht auszureichen, um mit diesem synergistischen System eine UL 94 V-0 Klassifizierung zu erreichen.

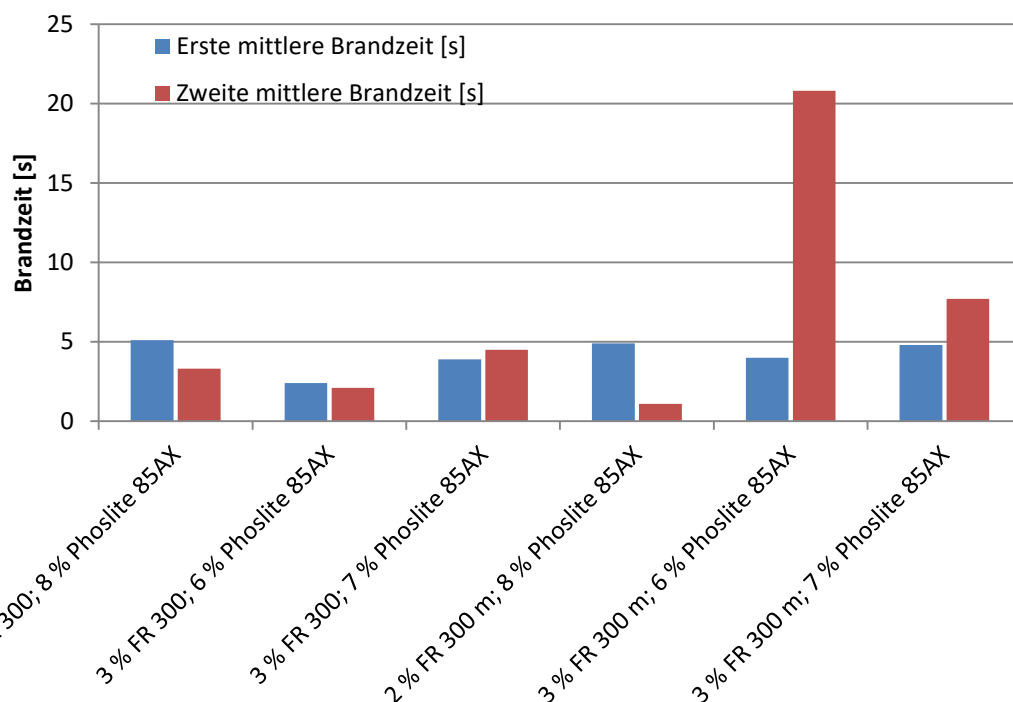


Abbildung 89: Erste und zweite mittlere Brandzeit der Compounds mit vermahlenem FR 300 m und unvermahlenem FR 300 mit identischer Beladung.

5.11.3. Einfluss der Partikelgröße auf die flammhemmende Wirkung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 m) in Kombination mit 4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat) (PX-202)

Des Weiteren wurde die Wirkung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 m) im Zusammenhang mit dem in Abschnitt 5.10.5 getesteten Organophosphat PX 202 (4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat)) untersucht. Dazu werden die Konzentrationen ausgewählt, die in Verbindung mit FR 300 und PX-202 in den kürzesten Gesamtbrennzeiten resultiert haben. Dazu gehört das Compound mit 2 % FR 300 und 8 % oder 15 % PX-202 (siehe Tabelle 24). Das Compound mit 2 % FR 300 m zeigt keine Verbesserung der Brandzeit im Vergleich zum unvermahlenen FR 300. Die Zeit verlängert sich insgesamt um 16 Sekunden (siehe Tabelle 28). Im Fall des Compounds mit 2 % FR 300 und 15 % PX-202 wird mit dem vermahlenen FR 300 m eine verkürzte Brandzeit von insgesamt 13 Sekunden erreicht. Die Klassifizierungen sind jedoch mit einmal V-0 und viermal V-2 für das unvermahlene FR 300 besser als das V-2 klassifizierte Compound mit dem vermahlenen FR 300 m.

Tabelle 28: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit FR 300 m und PX-202 im Vergleich zu den Compounds mit FR 300 und PX-202.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer	UL 94 Klassifizierung
FR 300 PX-202	2 8	2,1	2,3	22,0	V-2
FR 300 m PX-202	2 8	2,0	5,6	38,0	V-2
FR 300 PX-202	2 15	3,2	3,0	31	1 x V-0 4 x V-2

FR 300 m	2	1,1	1,5	13,0	V-2
PX-202	15				

Demnach ist für die Kombination aus FR 300 und PX-202, durch die Verwendung des vermahlenden FR 300 m, keine Verbesserung in der UL 94 Brandprüfung zu erzielen.

5.11.4. Einfluss der Partikelgröße auf die flammhemmende Wirkung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 m) in Kombination mit Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonat (PSPPP)

Weitere Versuche werden mit dem feiner vermahlenden FR 300 m in Kombination mit Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonat (PSPPP) durchgeführt. Hierfür werden die Konzentrationen der drei Compounds mit dem besten Ergebnis für FR 300 und PSPPP ausgewählt (siehe Abbildung 82). Alle mit FR 300 m getesteten Compounds haben sehr kurze Brandzeiten (siehe Tabelle 29). Die Gesamtbrennzeiten für jeweils fünf Probestäbe erreichen Zeiten von sechs Sekunden, 18,5 Sekunden und acht Sekunden. Während für die vergleichbaren Compounds mit dem unvermahlenden Radikalgenerator FR 300 eines der besten Ergebnisse für die Beladung von 2 % FR 300 und 15 % PSPPP erzielt wird, ist dies für die Compounds mit vermahlenden FR 300 m die schwächste Kombination. Hier sieht man für die Compounds mit niedrigeren Beladungen die besseren Ergebnisse.

Tabelle 29: Zusammensetzungen und Ergebnisse der UL 94 Brandprüfung der PP-Compounds mit FR 300 m und PSPPP.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer für fünf Proben	UL 94 Klassifizierung
FR 300 m	2				1 x V-0
PSPPP	8	1,0	0,2	6,0	4 x V-2
FR 300 m	2	2,2	1,5	18,5	V-2
PSPPP	15				
FR 300 m	4	1,6	0,0	8,0	V-2
PSPPP	6				

In Abbildung 90 werden die Ergebnisse der Compounds mit FR 300 und FR 300 m in Kombination mit PSPPP miteinander verglichen. Hier wird deutlich, dass zwar die Compounds mit niedrigeren Beladungen an FR 300 m besser sind, als die mit den hohen Beladungen, im Vergleich aber zu den Compounds, die unvermahlendes FR 300 enthalten, zeigen die Compounds mit FR 300 m insgesamt längere Brandzeiten. Da es sich bei PSPPP um einen Synergisten handelt, der während der Einarbeitung nicht aufschmilzt, liefert das feiner vermahlene FR 300 m keine Verbesserung der flammhemmenden Wirkung. Das beste Ergebnis mit dem vermahlenden FR 300 m ist der Compound mit 2 % FR 300 m und 8 % PSPPP. Für das unvermahlene FR 300 liefert das Compound mit der identischen Beladung die schwächste Leistung. Eine Erklärung dafür kann die in der Polymermatrix schlechte Verteilbarkeit des Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonats sein, welches keinen Schmelzpunkt hat. Durch den feiner vermahlenden Radikalgenerator kann dieser sich besser im Matrixmaterial verteilen und so im Brandfall leichter mit dem Synergisten interagieren.

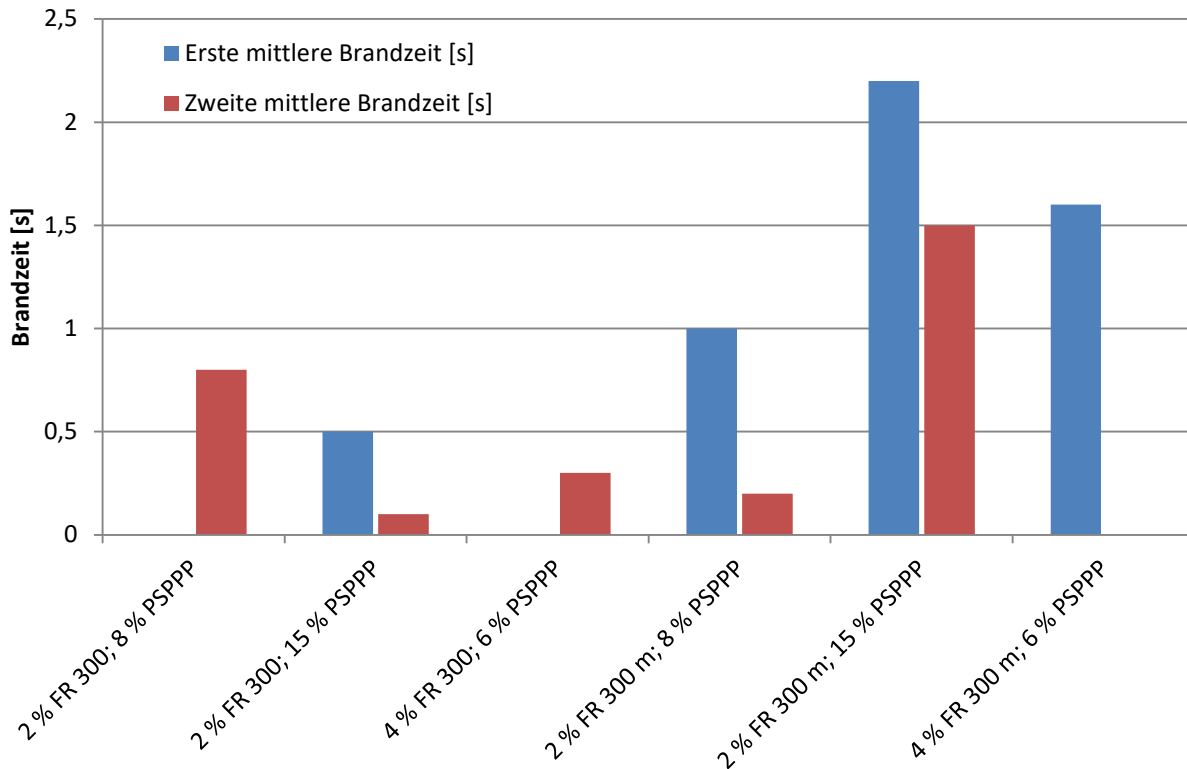


Abbildung 90: Brandzeiten der PP-Compounds mit Beladungen von 2 % FR 300 und 8 % PSPPP, 2 % FR 300 und 15 % PSPPP, 4 % FR 300 und 6 % PSPPP sowie 2 % FR 300 m und 8 % PSPPP, 2 % FR 300 m und 15 % PSPPP und 4 % FR 300 m und 6 % PSPPP während der UL 94 Brandprüfung.

Die UL 94 Prüfungen der Compounds mit FR 300 m und PSPPP werden wie in Abschnitt 7.5.8 mit der IR-Kamera betrachtet. Dabei beginnt die Prüfung mit dem Anstieg der Temperaturen im Temperatur-Zeit-Diagramm. Die variierende Vorlaufzeit ist dem Versuchsaufbau geschuldet. Betrachtet man den Temperatur-Zeit-Verlauf während der UL 94 Brandprüfung fällt im Vergleich zu den Compounds mit dem unvermahlenden FR 300 auf, dass ein schneller Temperaturanstieg hin zu höheren Temperaturen erreicht wird (siehe Abbildung 91). Dabei sind die Temperaturen des Compounds mit FR 300 m (grün) bei der ersten Beflammung im Schnitt bis zu 30 °C höher und während der zweiten Beflammung sogar um bis zu 50 °C, im Vergleich zu den Compounds mit FR 300 (blau).

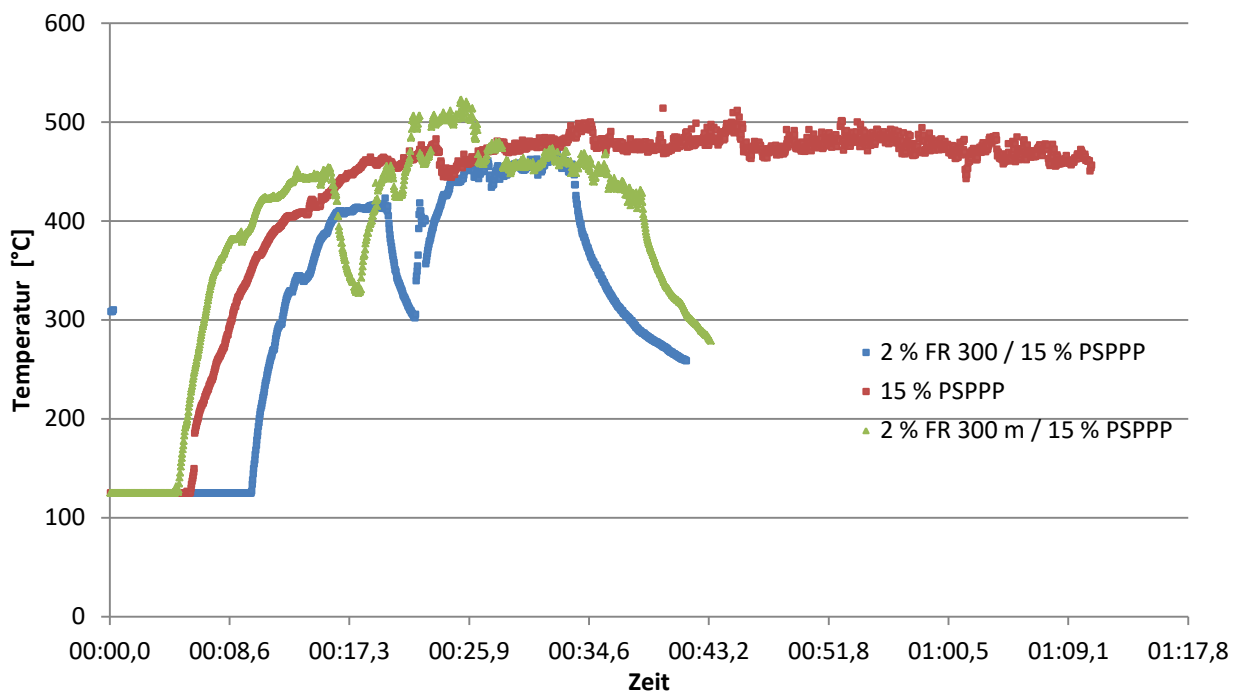


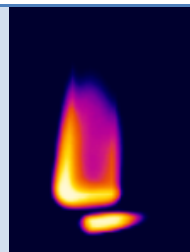
Abbildung 91: Temperatur-Zeit-Diagramm der PP-Compounds mit 2 % FR 300 und 15 % PSPPP (blau), 15 % PSPPP (rot) sowie 2 % FR 300 m und 15 % PSPPP (grün) während der UL 94 Prüfung, aufgenommen mittels IR-Wärmebildkamera.

Mit den höheren Temperaturen geht auch eine verlängerte Branddauer einher. Auch zwischen der ersten und zweiten Beflammung bleibt ein Temperaturunterschied von etwa 25 °C bestehen (siehe Tabelle 30). Das Compound mit 2 % FR 300 m und 15 % PSPPP brennt heißer und kühlt zwischen den beiden Beflammungen nicht so stark ab. Der Effekt des radikalgenierenden Systems scheint demnach keine ausreichende Wirkung zu zeigen. Mit den höheren Temperaturen wird auch eine längere Brandzeit erhalten.

Tabelle 30: Aufnahmen der Temperaturen während des UL 94 Tests von den PP-Compounds mit 15 % PSPPP, 2 % FR 300 m und 15 % PSPPP sowie 2 % FR 300 und 15 % PSPPP. Die Aufnahmen wurden nach 5 Sekunden Beflammung und 10 Sekunden der ersten Beflammung, zwischen den zwei Beflammungszyklen und dann wieder nach 5 und 10 Sekunden der zweiten Beflammung aufgenommen. Die Werte der Probe mit 15 % PSPPP werden nach der ersten Beflammung in 5 Sekunden Schritten festgehalten.

2 % FR 300 m / 15 % PSPPP				
Nach 5.1 Sekunden 404,6 °C	Nach 10.1 Sekunden 450,3 °C	Zwischen Beflammung 1 & 2 326,9 °C	Nach 5.2 Sekunden 456,5 °C	Nach 10.2 Sekunden 469,8 °C

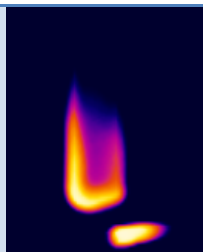
2 % FR 300 / 15 % PSPPP



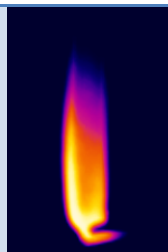
Nach 5.1
Sekunden
398,2 °C



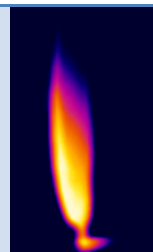
Nach 10.1
Sekunden
423,4 °C



Zwischen
Beflammung 1 &
2
301,9 °C

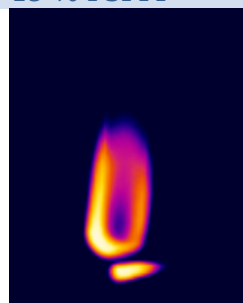


Nach 5.2
Sekunden
452,8 °C

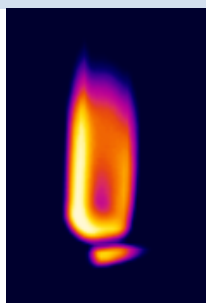


Nach 10.2
Sekunden
464,2 °C

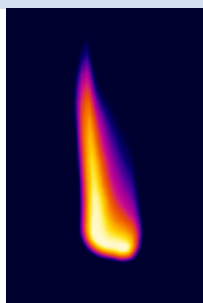
15 % PSPPP



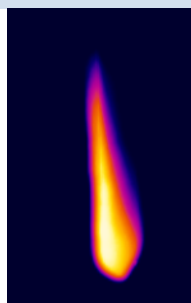
Nach 5.1
Sekunden
368,2 °C



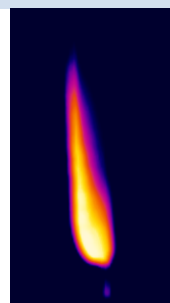
Nach 10.1
Sekunden
416,2 °C



5 Sekunden nach
der ersten
Beflammung
463,9 °C



10 Sekunden nach
der ersten
Beflammung
458,0 °C



15 Sekunden
nach der ersten
Beflammung
477,9 °C

Für das System aus FR 300 m und PSPPP wird eine deutlich flammhemmende Wirkung gezeigt, jedoch reicht die Wirkung dieses synergistischen Systems nicht aus, um UL-94 V-0 Klassifizierungen zu generieren, da die Baumwollwatte durch brennend abtropfendes Material entzündet wird, nachdem die Leistung der Synergisten nicht ausreicht, um einen großen Anstieg der Temperatur während der Brandprüfung zu verhindern.

5.11.5. Fazit der Versuche zum Einfluss der Partikelgröße von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300 m) in Verbindung mit unterschiedlichen Synergisten

Um den Einfluss der Partikelgröße zu bewerten wurde unter Abschnitt 5.11 der Effekt von FR 300 als vermahlene Variante FR 300 m in Kombination mit unterschiedlichen, potenziellen Synergisten untersucht. Diese hatten zuvor schon in Kombination mit FR 300 ihre Wirksamkeit gezeigt. Für die Kombination aus vermahlenem FR 300 m und dem besser dispergierbaren PCO 910 konnte die Beladung des Compounds erheblich reduziert werden. So wurde mit 1,5 % FR 300 m und 3,5 % PCO 910 eine V-0 Klassifizierung erzielt. Auch in Kombination mit SPB-100 erreicht man eine Verbesserung, wenn auch in einem niedrigeren Maße. Es wurde so mit 4 % FR 300 m und 9 % SPB-100 die V-0 Klassifizierung erhalten, was einer Reduzierung der Gesamtbeladung um 2 % entspricht. Die Kombination mit Phoslite B 85 AX, PX 202 und PSPPP hat in Verbindung mit FR 300 m keine Verbesserung im Vergleich zum FR 300 gebracht.

Die Partikelgröße sowie die Verteilung spielen also in der Leistungsfähigkeit des Systems eine wichtige Rolle, diese ist jedoch auch stark abhängig vom Zusammenspiel der beiden Synergisten.

5.12. Einfluss des Schmelzpunktes des Radikalgenerators

In Abschnitt 5.11 wurde der Einfluss einer besseren Dispergierung gezeigt. Auf diese Weise kann die Effizienz gesteigert und die Gesamtbeladung reduziert werden. Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Leistung liegt in der Veränderung der Struktur des Moleküls FR 300. Hierfür wird das Molekül mit zwei Funktionalitäten ausgestattet anstatt mit drei (Abbildung 92). Dazu wird Isophthalsäuredichlorid gemäß der Durchführung unter 7.4.2 zu O,O'-Isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester umgesetzt.

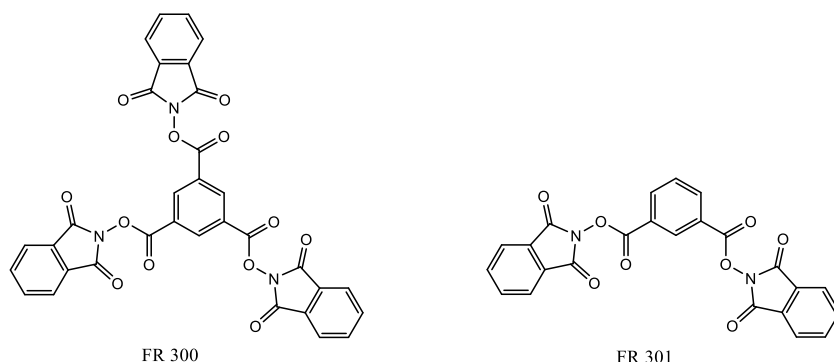


Abbildung 92: Unterschiede des Moleküls FR 300 (links) zu FR 301 (rechts).

Das neu erhaltene Molekül FR 301 hat im Gegensatz zu FR 300 einen Schmelzpunkt. Dieser liegt bei 225 - 230 °C (Abbildung 93). Damit liegt die Schmelztemperatur in einem, für die Einarbeitung in PP geeigneten Temperaturbereich. Die thermische Stabilität des FR 301 Moleküls ist mit etwa 300 °C ausreichend groß und befindet sich in einem ausreichend großen Abstand zur Schmelztemperatur. Demnach sind die Voraussetzungen zum Einarbeiten gegeben. Durch das Aufschmelzen des Moleküls während der Verarbeitung lässt sich das Molekül, bei entsprechender Verträglichkeit, besser in die Matrix einarbeiten, was, wie in den vorangegangenen Versuchen auch, zu besseren Ergebnissen im UL 94 Test führen kann.

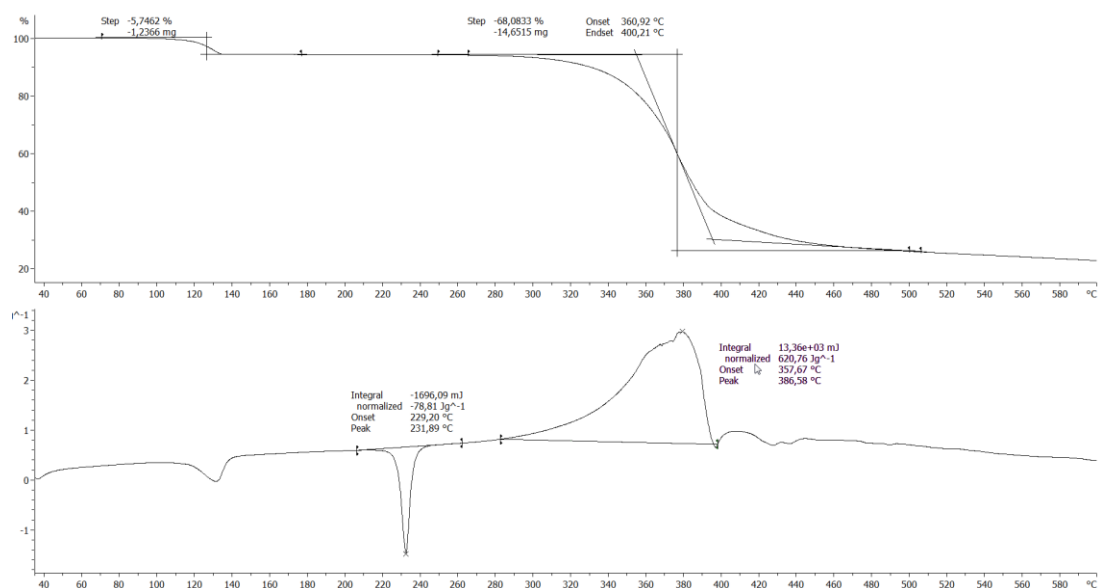


Abbildung 93: Simultane TGA/DSC Messung von FR 301.

Um die grundsätzliche Wirksamkeit von FR 301 zu überprüfen, werden zunächst Compounds mit 3 % FR 301 und 8 bzw. 15 % PCO 900 getestet. Der Anteil an FR 301 wird dabei anhand der Anzahl an funktionellen Gruppen in Bezug auf das Molekül FR 300 bestimmt. Die Konzentrationen an PCO 900 orientiert sich an den Konzentrationen der vorangegangenen Versuche (Abbildung 85). Die Einarbeitung erfolgt hier, wie auch in den vorangegangenen Versuchen, bei 190 °C. Beide getesteten Compounds erzielten V-0 Klassifizierungen (Tabelle 31). Demnach erbringt FR 301 in Kombination mit PCO 900 eine flammhemmende Wirkung, ebenso wie FR 300.

Tabelle 31: UL 94 Brandergebnisse und Zusammensetzungen der PP-Compounds mit FR 301 und PCO 900. Bei einer Einarbeitungstemperatur von 190 °C.

	Gewichts-%	Erste mittlere Brandzeit [s]	Zweite mittlere Brandzeit [s]	Gesamt-Brandzeit von fünf Proben [s]	UL 94 Klassifizierung
FR 301	3 %	0	0	0	V-0
PCO 900	8 %				
FR 301	3 %	0	0	0	V-0
PCO 900	15 %				

Da sich für FR 300 die Weiterentwicklung PCO 910 als sinnvoll erwiesen hat, werden die folgenden Versuche ebenfalls mit diesem Additiv anstatt mit PCO 900 durchgeführt. Die These ist, dass das Aufschmelzen von FR 301 während der Einarbeitung positive Auswirkungen auf das FlammSchutzergebnis hat.

Wie bereits für die Compounds mit FR 300 gezeigt, liefern auch die Compounds mit FR 301 mit PCO 910 sehr gute Ergebnisse. 3 % FR 301 und 5 % PCO 910 erreicht eine UL 94 V-0 Klassifizierung (siehe Tabelle 32). Das identische Compound wird noch einmal mit einer erhöhten Verarbeitungstemperatur von 225 °C hergestellt, da FR 301 bei dieser Temperatur aufschmilzt. Dieses Compound ist selbstverlöschend und erhält ebenfalls eine V-0 Klassifizierung. Die weiteren untersuchten Compounds mit 3 % FR 301 und 6 % PCO 910 oder 2,25 % FR 301 und 7 % PCO 910 werden beide mit der höheren Verarbeitungstemperatur von 225 °C hergestellt und resultieren ebenfalls in einer V-0 Klassifizierung. Bei der Brandprüfung dieser Compounds fällt auf, dass die, bei der höheren Temperatur hergestellten Proben, während der Brandprüfung bessere Brandeigenschaften vorweisen. Sie bekommen zwar die identische Klassifizierung, jedoch mit Potenzial hin zu Verbesserungen.

Tabelle 32: UL 94 Brandergebnisse der Compounds mit FR 301 und PCO 910 bei Verarbeitungstemperaturen von 190 °C (1; 3, 4) und 225 °C (2).

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit [s]	Zweite mittlere Brandzeit[s]	Gesamt-Brandzeit von fünf Proben [s]	UL 94 Klassifizierung
FR 301	3 %	0	0	0	V-0
PCO 910	5 %				
PP	92%	0	0	0	V-0
FR 301	3%				
PCO 910	5 %	0	0	0	V-0
PP	92 %				

FR 301	3 %				
PCO 910	6 %	0	0	0	V-0
PP	91 %				
FR 301	2.25 %				
PCO 910	7 %	0	0	0	V-0
PP	90.75 %				

Im Folgenden sollen die bekannten Ergebnisse von FR 300 m und PCO 910 mit denen der Proben von FR 301 und PCO 910 verglichen werden. Bei der Verarbeitung wird hier für die Proben mit FR 301 die höhere Verarbeitungstemperatur von 225 °C gewählt. Diese sind alle selbstverlöschend und erreichen die V-0 Klassifizierung (Abbildung 94). Die für eine V-0 Klassifizierung notwendige Beladung der Synergisten wird mit dem Einsatz von FR 301 von 1 % FR 300 m und 7 % PCO 910 auf 2 % FR 301 und 4 % PCO 910 abgesenkt.

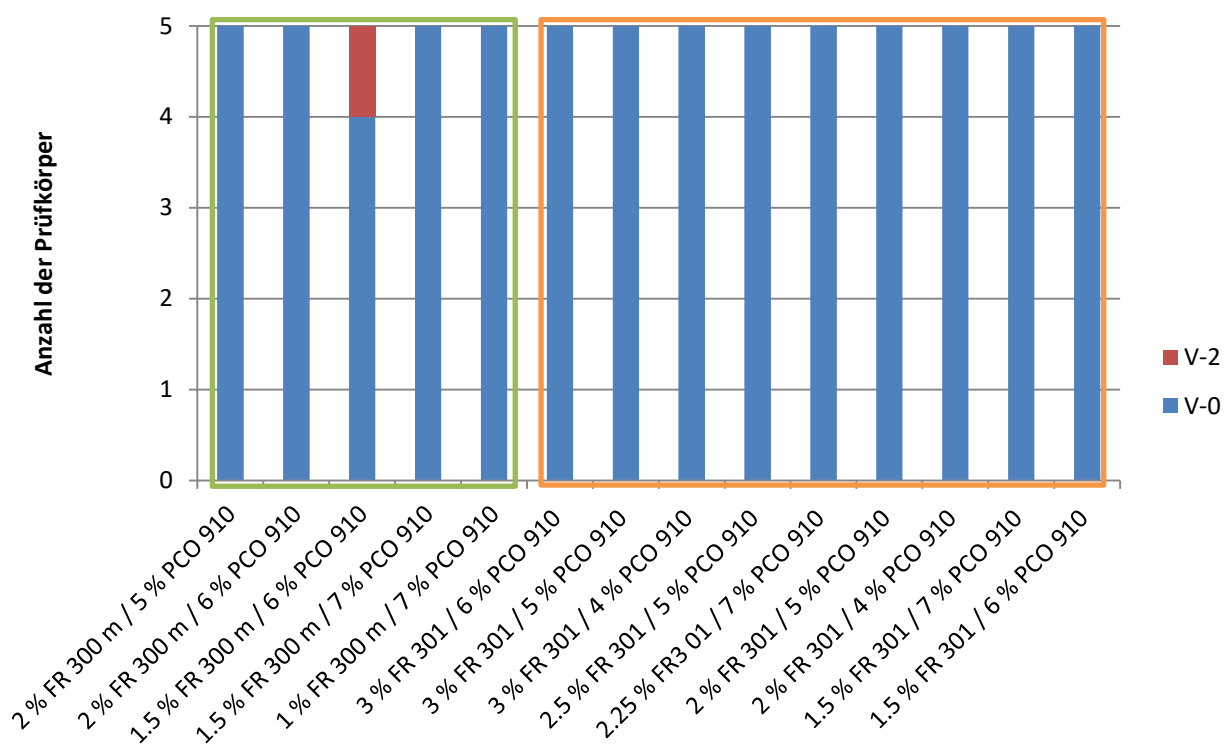


Abbildung 94: UL 94 Ergebnisse der PP-Compounds mit FR 300 m und PCO 910 (grün) sowie mit FR 301 und PCO 910 (orange) mit Konzentrationen von 1-3 % der Oxyimide sowie 4-7 % PCO 910.

Bei diesen Ergebnissen ist zu berücksichtigen, dass vergleichbare Ergebnisse für FR 300 und FR 301 erhalten werden, jedoch verhält sich die Anzahl der funktionellen Gruppen zwei zu drei. Somit wird mit dem Molekül FR 301 eine höhere Effizienz erzielt als mit dem Molekül FR 300, da eine niedrigere Gesamtbeladung eine identische Klassifizierung erreicht. Dies ist auf die bessere Verteilung des Moleküls durch das Aufschmelzen während der Extrusion zurückzuführen.

5.12.1. Wirkung von O,O'-Isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester (FR 301) in Kombination mit Aluminiumhypophosphit und Organophosphat (Phoslite B 85 AX)

Nach den positiven Ergebnissen von FR 301 in Kombination mit PCO 910 soll die Effizienz mit weiteren Synergisten überprüft werden. Hierfür wird zunächst die in 5.10.4 beschriebene Kombination aus Aluminiumhypophosphit und dem Organophosphat Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylen bis phosphat (PX-200) bzw. Phoslite B 85 AX verwendet. Ausgangspunkt sind die Beladungen aus 5.10.4, die die kürzesten Brandzeiten zeigen und die auch schon mit dem vermahlenden Flammenschutzmittel FR 300 m verwendet wurden (siehe Abbildung 74; Tabelle 27). Um einen Effekt des Aufschmelzens des FR 301 bewerten zu können, findet die Verarbeitung dieser Compounds mit zwei unterschiedlichen Einarbeitungstemperaturen statt. Zum einen wird 190 °C gewählt, was unterhalb der Schmelztemperatur von FR 301 liegt und 225 °C, was dem Flammenschutzmittel FR 301 die Möglichkeit gibt, während der Einarbeitung aufzuschmelzen und sich so gleichmäßig im Matrixmaterial zu verteilen. Der Anteil an FR 301 wird dabei über die Anzahl der funktionellen Gruppen angepasst und die Beladung entsprechend heraufgesetzt (siehe Tabelle 33 und Tabelle 34). Alle getesteten Compounds erreichen eine V-2 Klassifizierung mit kurzen Gesamtbrennzeiten von unter 10 Sekunden

Tabelle 33: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse von PP-Compounds mit einer Verarbeitungstemperatur von 190 °C und mit variierenden Beladungen an FR 301 und Phoslite B 85 AX.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer von 5 Probestäben	UL 94 Klassifizierung
FR 301	3				
Phoslite B		3,3	1,5	24	V-2
85 AX	8				
FR 301	4,5				
Phoslite B		3,8	2,6	32	V-2
85 AX	6				
FR 301	4,5				
Phoslite B		7,6	2,3	49,5	V-2
85 AX	7				

Bei identischer Beladung werden mit der höheren Verarbeitungstemperatur ebenfalls kurze Brandzeiten erhalten. Die Ergebnisse der identischen Beladung mit unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen lassen sich differenzieren. Mit der erhöhten Einarbeitungstemperatur kehrt sich der Effekt der Flammenschutzmittel um. Bei einer Einarbeitungstemperatur von 190 °C wird bei einem Compound von 3 % FR 301 und 8 % Phoslite B 85 AX eine Gesamtbrenndauer von 4,8 Sekunden für einen Probestab erhalten. Im Vergleich dazu erreicht das Compound mit der identischen Beladung bei einer erhöhten Einarbeitungstemperatur von 225 °C eine Gesamtbrenndauer von 7,7 Sekunden. Mit einer Beladung von 4,5 % FR 301 und 6 % Phoslite B 85 AX erzielt das Compound bei einer Verarbeitungstemperatur von 190 °C eine Gesamtbrenndauer von 6,4 Sekunden und bei einer Verarbeitungstemperatur von 225 °C von 8,3 Sekunden. Dies entspricht für die hohe Verarbeitungstemperatur der längsten Brenndauer für einen Prüfstab. Bei einer Beladung von 4,5 % FR 301 und 7 % Phoslite B 85 AX resultieren die Compounds in Brenndauern von 8,9 Sekunden für 190 °C und 6,3 Sekunden für 225 °C. Dies entspricht für die niedrigere Temperatur der längsten Brenndauer, während es für die erhöhte Einarbeitungstemperatur der kürzesten Brenndauer entspricht.

Tabelle 34: Zusammensetzungen und UL-94 Brandergebnisse von PP-Compounds mit einer Verarbeitungstemperatur von 225 °C und mit variierenden Beladungen an FR 301 und Phoslite B 85 AX.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer von 5 Probestäben	UL-94 Klassifizierung
FR 301	3				
Phoslite B 85 AX	8	7,3	0,4	38,5	V-2
FR 301	4,5				
Phoslite B 85 AX	6	6,0	2,3	41,5	V-2
FR 301	4,5				
Phoslite B 85 AX	7	3,9	1,4	26,5	V-2

In Abbildung 95 werden die Ergebnisse der Compounds mit FR 300, FR 300 m und FR 301 mit den unterschiedlichen Einarbeitungstemperaturen von 190 °C und 225 °C zusammen dargestellt. Hier zeigt sich, dass mit der veränderten Einarbeitungstemperatur zusammen mit dem Flammschutzmittel FR 301 das ideale Verhältnis der beiden Synergisten zueinander verändert wird. Eine Ursache hierfür kann die veränderte Dispergierung, sowie die erhöhte Mobilität des Moleküls FR 301 im Brandfall sein, da das Molekül in diesem Temperaturbereich ebenfalls aufschmilzt.

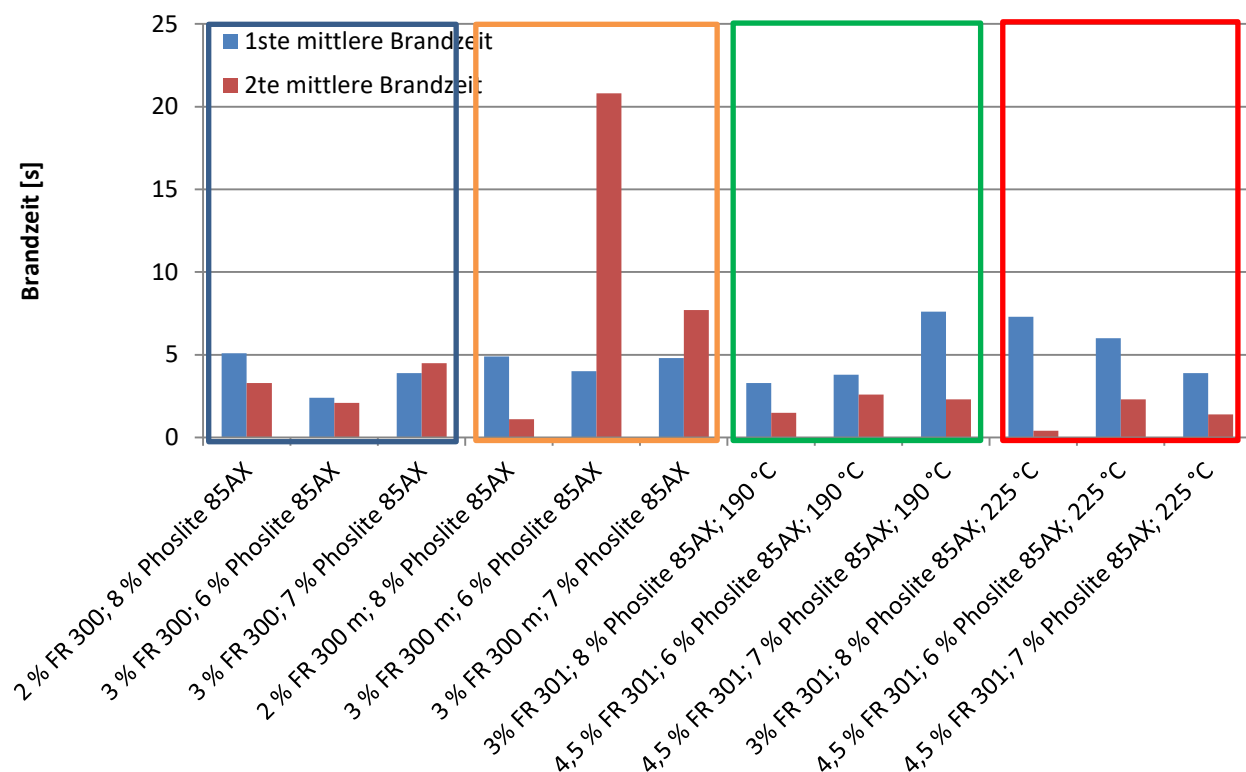


Abbildung 95: Brandzeiten der unterschiedlichen P- Compounds mit FR 300 (blau), FR 300 m (orange), FR 301 mit einer Einarbeitungstemperatur von 190 °C (grün) und FR 301 mit einer Einarbeitungstemperatur von 225 °C (rot).

Im Vergleich der Compounds mit Phoslite B 85 AX und FR 300, FR 300 m und FR 301 bei unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen zeigt das Compound mit den 3 % FR 300 und 6 % Phoslite B 85 AX, was einem Verhältnis von 1:2 entspricht, die kürzeste mittlere Gesamtbrenndauer für einen Probestab von 4,5 Sekunden. Insgesamt sind hier nur geringe Unterschiede zwischen den Compounds sichtbar. Die Gesamtbrenndauern der Proben bewegen sich, abgesehen von zwei Ausnahmen, zwischen 4,5 Sekunden und 9,9 Sekunden. Die Compounds mit FR 301 zeigen einheitlich eine längere erste Brandzeit und eine sehr kurze zweite Brandzeit.

Der Einsatz von FR 301 stellt also in der Kombination mit Phoslite B 85 AX keine Verbesserung, aber auch keine Verschlechterung für die flammhemmende Wirkung dar. Auch die erhöhte Einarbeitungstemperatur bringt in diesem Fall keine Verbesserung.

5.12.2. Wirkung von O,O'-Isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester (FR 301) in Kombination mit 4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat) (PX-202)

Nach den Ergebnissen in Abschnitt 5.11.3 wird das dort behandelte Organophosphat PX-202 (4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat)) ebenfalls zusammen mit FR 301 getestet (siehe Tabelle 35). Die Compounds mit FR 301 und PX-202 erreichen wesentlich schlechtere Ergebnisse als die Compounds mit FR 300. Das Compound mit 3 % FR 301 und 15 % PX-202 brennt bis zur Halterung ab und fällt damit gänzlich durch.

Tabelle 35: Ergebnisse der UL-94 Brandprüfung der Compounds mit 2 % FR 300, bzw. 3 % FR 301 mit 8 % PX-202 oder 15 % PX-202

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer	UL-94 Klassifizierung
FR 300 PX-202	2 8	2,1	2,3	22,0	V-2
FR 301 PX-202	3 8	3,5	16,1	98	4 x V-2 1 x nc
FR 300 PX-202	2 15	3,2	3,0	31	1 x V-0 4 x V-2
FR 301 PX-202	3 15	5,3	94,5	499	nc

Demnach eignet sich PX-202 eher als Synergist für FR 300 als für FR 301, da mit dieser Kombination wesentlich bessere Ergebnisse erreicht werden können. Eine mögliche Ursache dafür kann ein verändertes Optimum für das Mischungsverhältnis zwischen PX-202 und FR 301 sein, hervorgerufen durch die veränderte Anzahl an funktionellen Gruppen.

5.12.3. Wirkung von O,O'-Isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester (FR 301) in Kombination mit Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonat (PSPPP)

Auch das in Abschnitt 5.11.4 beschriebene Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonat PSPPP wird im Zusammenhang mit FR 301 getestet. Hierzu werden die Verhältnisse 3:8 und 3:15 verwendet, die sich in Verbindung mit FR 300 und FR 300 m bewährt haben (siehe Tabelle 36). Aus diesem Grund wird das Compound einmal bei 190 °C und einmal bei 225 °C (orange markiert) verarbeitet. Auf diese Weise soll der Effekt der besseren Einarbeitung ins Compound in Bezug auf die flammhemmende Wirkung untersucht werden. Dabei fällt sofort auf, dass die Compounds mit einer niedrigeren

Verarbeitungstemperatur deutlich bessere Ergebnisse erreichen, als die Compounds mit einer Herstellung bei einer höheren Einarbeitungstemperatur. Demnach scheint die höhere Einarbeitungstemperatur keinen verbessernden Effekt für die flammhemmende Wirkung zu haben. Trotzdem erzielt das Compound mit 3 % FR 301 und 8 % PSPPP die besten Ergebnisse in Verbindung mit PSPPP. So scheint die Möglichkeit des Aufschmelzens des Radikalgenerators von Vorteil für die flammhemmende Wirkung zu sein. Eine Möglichkeit für die Unterschiede der Compounds mit FR 301 können Schäden während der Einarbeitung sein sowie die Möglichkeit, dass ein Teil der des Flammenschutzmittels schon während der Einarbeitung abreagiert.

Tabelle 36: Zusammensetzungen und UL 94 Ergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an FR 301 und PSPPP und einer Einarbeitungstemperatur von 190 °C sowie 225 °C (orange).

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer	UL 94 Klassifizierung
FR 301 PSPPP	3 8	1,0	0,7	8,5	4 x V-0 1 x V-2
FR 301 PSPPP	3 15	1,9	0,2	10,5	1 x V-0 4 x V-2
FR 301 PSPPP	3 8	0,5	2,6	15,5	V-2
FR 301 PSPPP	3 15	0,0	6,4	32,0	V-2
FR 300 m PSPPP	2 8	1,0	0,2	6,0	1 x V-0 4 x V-2
FR 300 m PSPPP	2 15	2,2	1,5	18,5	V-2
FR 300 PSPPP	2 8	0,0	0,8	4,0	V-2
FR 300 PSPPP	2 15	0,5	0,1	3,0	V-2

Betrachtet man die Compounds mit FR 301 und PSPPP, die mit den variierenden Einarbeitungstemperaturen hergestellt werden, mittels der simultanen TGA/DSC, sieht man hier für die zwei verschiedenen Compounds Unterschiede in den Messergebnissen. Sie differenzieren sich sowohl in ihrem Abbauverhalten, als auch in den Energieflüssen, wenn auch nur im geringen Maße. In Abbildung 96 sind in blau und grün die Ergebnisse der beiden Compounds, mit der Verarbeitungstemperatur von 225 °C und in schwarz und rot die beiden Compounds, die bei 190 °C hergestellt wurden, dargestellt. Dabei haben die Compounds, die jeweils bei der gleichen Temperatur verarbeitet wurden einen identischen Verlauf. In der DSC Messung zeigen sich endotherme Peaks im Bereich um 470 °C. Bei Betrachtung der TGA Messungen der vier Compounds, sieht man für die Compounds der niedrigeren Verarbeitungstemperatur als Erste einen Masseverlust. Dies war in vorangegangenen Versuchen ein Indikator für ein gutes Brandschutzergebnis. Der Abbau hat eine Stufe, was ein Hinweis auf einen zweistufigen Abbau des Compounds sein kann.

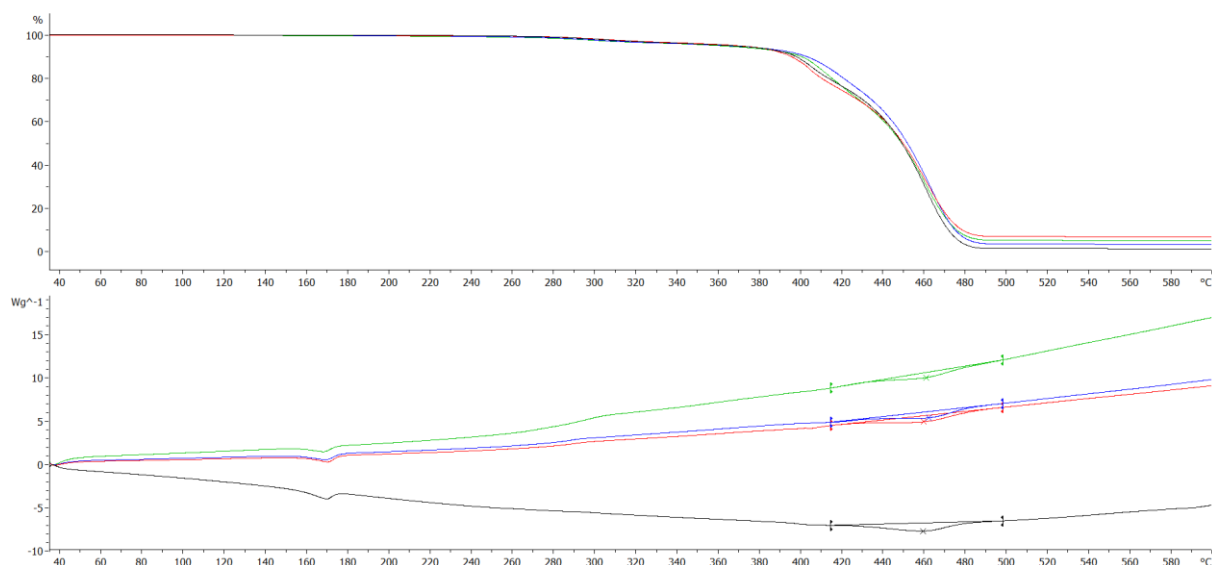


Abbildung 96: Ergebnisse der simultanen TGA /DSC Messungen der PP-Compounds mit 3 % FR 301 und 8 % bzw. 15 % PSPPP hergestellt mit Verarbeitungstemperaturen von 190 °C (schwarz; rot) und 225 °C (blau; grün).

Bewertet man die Peakflächen der betrachteten Compounds in Bezug auf die erreichten UL 94 Klassifizierungen, so sieht man, dass sich mit zunehmendem endothermen Effekt die Klassifizierung verbessert (siehe Tabelle 37). Mit 3 % FR 301 und 15 % PSPPP und einer Verarbeitungstemperatur von 225 °C liefert das Compound eine Energie von -105,4 J/g. Dieses Compound zeigt nicht nur den geringsten Wert für die Energie, sondern auch die längste Brandzeit mit 32,0 Sekunden für fünf Probestäbe in Summe. Die nächst höhere Energie von 137,3 J/g ergibt ebenfalls eine UL-94 V-2 Klassifizierung, jedoch mit einer kürzeren Gesamtbrenndauer von 15,5 Sekunden. Demnach bekommt das Compound mit der größeren endothermen Energie das bessere Ergebnis im UL 94 Brandtest. Mit der geringeren Einarbeitungstemperatur von 190 °C steigt die endotherme Energie weiter an. Mit 3 % FR 301 und 15 % PSPPP wird so eine Energie von -142,8 J/g gemessen, eine Gesamtbrenndauer von 10,5 Sekunden und eine V-0 sowie vier V-2 Klassifizierungen. Das beste Ergebnis hat jedoch das Compound mit 3 % FR 301 und 8 % PSPPP, das zusammen mit einer Energie von -197,1 J/g und einer Gesamtbrenndauer von 8,5 Sekunden viermal eine V-0 und eine V-2 Klassifizierung erhält.

Tabelle 37: Ergebnisse der DSC-Messungen und UL 94 Brandprüfungen, der PP-Compounds mit 3 % FR 301 und 8 % oder 15 % PSPPP, hergestellt bei einer Verarbeitungstemperatur von 190 °C (grün markiert) und 225 °C (orange markiert).

Mischungsverhältnis FR 301 : PSPPP	Farbe	Energie	Gesamtbrenndauer	UL-94 Klassifizierung
3 % / 8 %	schwarz	-197,1 J/g	8,5 s	4 x V-0 1 x V-2
3 % / 15 %	rot	-142,8 J/g	10,5 s	1 x V-0 4 x V-2
3 % / 8 %	blau	-137,3 J/g	15,5 s	V-2
3 % / 15 %	grün	-105,4 J/g	32,0 s	V-2

So zeigt sich, dass unabhängig von der Verarbeitungstemperatur die Beladung von 3 % FR 301 und 8 % PSPPP bessere Ergebnisse als 3 % FR 301 und 15 % PSPPP erreicht. Zusätzlich stellt sich heraus,

dass je größer die endotherme Energie bei etwa 400 °C ist, desto besser ist das Brandergebnis für dieses System. Im gleichen Zug nehmen die Gesamtbrandzeiten mit der steigenden endothermen Energie ab, was bedeutet, dass dem System Energie entzogen wird.

5.12.4. Die Wirkung von O,O'-Isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester (FR 301) und Dimethylspiroposphat (PCO 910) in LDPE

Zusätzlich zu den Versuchen in PP wird das synergistische System aus FR 301 und PCO 910 in LDPE getestet. Dabei werden die untersuchten Compounds sowohl mittels UL 94 Test, in Form der beschriebenen Prüfkörper geprüft, als auch in Form von gepressten Folien, an welchen der B2 Test durchgeführt wird (siehe 7.5.5). Die gewählten Konzentrationen orientieren sich an den Erkenntnissen der vorangegangenen Versuche, und die Beladung wird von da ausgehend reduziert. Dabei variiert die Gesamtbeladung zwischen 7 % und 11 % (siehe Tabelle 38). Es zeigt sich, dass das Compound mit 3 % FR 301 und 8 % PCO 910 das beste Ergebnis für diese Kombination an Matrixmaterial und synergistischem System liefert. Dieses Compound ist selbstverlöschend und erzielt eine UL 94 V-0 Klassifizierung. Für die weiteren Compounds werden V-2 Klassifizierungen mit sehr kurzen Brandzeiten erhalten.

Tabelle 38: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse von LDPE-Compounds mit variierenden Beladungen von FR 301 und PCO 910.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer	UL 94 Klassifizierung
FR 301 PCO 910	3 8	0	0	0	V-0
FR 301 PCO 910	3 6	0	1,7	8,5	4 x V-0 1 x V-2
FR 301 PCO 910	3 5	2,7	1,1	19	3 x V-0 2 x V-2
FR 301 PCO 910	3 4	0,2	0,8	5	3 x V-0 2 x V-2
FR 301 PCO 910	2,25 7	0	0	0	4 x V-0 1 x V-2

Diese Versuche haben deutlich gemacht, dass dieses flammhemmende System auch in LDPE ein gutes Ergebnis liefert.

Zusätzlich soll die Performance dieser Compounds in Form von gepressten Folien in der B2 Prüfung getestet werden. Alle Compounds mit der Kombination aus FR 301 und PCO 910 zeigen kein brennendes Abtropfen und bestehen so die B2 Prüfung (siehe Tabelle 39). Mit 3 % FR 301 wird die B2 Klassifizierung nicht erreicht. Hier ist die flammhemmende Wirkung nicht ausreichend um ein vollständiges Abbrennen zu verhindern.

Tabelle 39: Zusammensetzungen und Ergebnisse des B2 Tests von LDPE-Compounds mit variierenden Beladungen an FR 301 und PCO 910.

	Gewichts %	Brandzeit [s]	Mittlere Brandhöhe [mm]	Mittlere Dicke der Folie [mm]	B2
FR 301 PCO 910	3 -	15,3	Brennt ab		-
FR 301 PCO 910	3 8	0	63,3	0,37	✓
FR 301 PCO 910	3 6	0	57,7	0,27	✓
FR 301 PCO 910	3 5	0	54,7	0,37	✓
FR 301 PCO 910	3 4	1	69,5	0,30	✓
FR 301 PCO 910	2,25 7	1	52,7	0,42	✓

Durch das radikalgenerierende System kommt es während der Prüfung zum Wegfließen des Materials, bevor es sich entzündet. Auf diese Weise entzieht sich das Material der Flamme, was das Abbrennen der Probe verhindert.

5.12.5.Fazit der Versuche zum Einfluss des Schmelzpunktes des Radikalgenerators

Um den Einfluss des Schmelzpunktes des Radikalgenerators bewerten zu können, wurde im Abschnitt 5.12 das Molekül O,O'-isophtholyl-bis N,N'-phthalimidester (FR 301) eingeführt, mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 225 °C. In Kombination mit dem Dimethylspiroposphat PCO 910 konnte bei einer Einarbeitungstemperatur von 225 °C mit einer Beladung von 2 % FR 301 und 4 % PCO 910 eine selbstverlöschende V-0 Klassifizierung erzielt werden, was einer Verbesserung gegenüber den Compounds mit FR 300 und FR 300 m entspricht. Dies konnte auch für Compounds in LDPE gezeigt werden. Hier konnte mit 3 % und 8 % ebenfalls die V-0 Klassifizierung erreicht werden.

In Kombination mit Aluminiumhypophosphit und dem Organophosphat Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylen bis phosphat (Phoslite B 85 AX) konnte im Verhältnis zu Compounds mit FR 300 und FR 300 m keine Verbesserung erzielt werden.

Für den Synergisten Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonat (PSPPP) wurde ebenfalls eine Verbesserung sichtbar, jedoch nur bei einer Verarbeitungstemperatur von 190 °C hier konnte mit 3 % FR 301 und 8 % PSPPP viermal eine V-0 Klassifizierung und einmal eine V-2 Klassifizierung erhalten werden, was dem besten Ergebnis für diese Kombination entspricht.

Dieser Effekt könnte sich durch eine bessere Verteilung des Radikalgenerators durch das Aufschmelzen während der Einarbeitung erklären lassen. Zusätzlich spielt jedoch auch der Synergist eine wichtige Rolle.

5.13. Effekte von Füllstoffen und Antitropfmitteln in Kombination mit O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)

In den vorangegangenen Abschnitten gibt es Hinweise, dass das Abtropfen des Materials auch, besonders bei niedrigen Temperaturen, in Folge des Polymerabbaus durch die Radikalgeneratoren einen entscheidenden Beitrag zur flammhemmenden Wirkung liefert. Zum Verdeutlichen der gemachten Beobachtung wird im nächsten Schritt diesem ansonsten gewünschten Effekt ganz bewusst entgegengewirkt, indem ein Füllstoff oder ein Antitropfmittel zusammen mit dem Radikalgenerator FR 300 und den Synergisten PCO 900 bzw. SPB-100 eingesetzt wird. Hierfür werden bereits bekannte Beladungen der Flammenschutzmittel gewählt (siehe Tabelle 40). Als Antitropfmittel wird PTFE (Herolub P) und als Füllstoff Talk (Luzenak 1445) eingesetzt.

Die Konzentrationen der Synergisten liegt bei diesen Versuchen zwischen 1 % bis 5 % an FR 300 und 5 % bis 15 % PCO 900 oder 9 % oder 10 % SPB-100. Ohne die Zugabe eines Antitropfmittels oder eines Füllstoffs erreichen die Compounds UL 94 Klassifizierungen von V-2 bis V-0. Bei Zugabe von 20 % Talk kann nur noch die UL 94 V-2 Klassifizierung erzielt werden. Setzt man den Compounds mit FR 300 und SPB-100 PTFE als Antitropfmittel zu, erhält keines der Compounds noch eine UL 94 Klassifizierung.

Tabelle 40: UL 94 Brandergebnisse und Zusammensetzungen der PP-Compounds mit 20 % Talk bzw. 1 % PTFE und variierenden Beladungen an FR 300 und PCO 900.

	Gewichts %	Ohne Antitropfmittel bzw. Füllstoff	Mit 20 % Füllstoff (Talk)	Mit 1 % Antitropfmittel (PTFE)
FR 300	2	V-2	V-2	-
PCO 900	5			
FR 300	2	3 x V-0	V-2	-
PCO 900	10	2 x V-2		
FR 300	2	V-0	V-2	-
PCO 900	15			
FR 300	2	2 x V-0	V-2	nc
SPB-100	8	3 x V-2		
FR 300	1	4 x V-0	V-2	nc
SPB-100	9	1 x V-2		
FR 300	5	V-0	V-2	nc
SPB-100	10			

Sowohl durch den Füllstoff als auch durch das Antitropfmittel wird das frühzeitige Wegtropfen des Matrixmaterials verhindert^{[22] [15]}, was während der UL 94 Brandprüfung sichtbar ist. Gleichzeitig verschlechtert sich die flammhemmende Wirkung deutlich. Diese Versuche haben gezeigt, dass das Unterbinden von Abtropfen durch Füllstoffe oder Antitropfmittel zu einer schlechteren Klassifizierung führt, bis hin zum nicht Bestehen der Compounds, die ohne das Antitropfmittel eine V-0 Klassifizierung erreichen. So bestätigen die Ergebnisse den Ansatz der FlammSchutzwirkung der Oxyimidester über einen radikalischen Abbau des Matrixmaterials, der ein Abtropfen bei niedrigen Temperaturen ermöglicht.

5.14. Einfluss der Zersetzungstemperatur des Radikalgenerators auf die flammhemmende Wirkung

Um den Einfluss der Zersetzungstemperatur des Radikalgenerators zu bewerten, wird der Oxyimidester 1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihydro-4,8-ethenopyrrolo[3,4-f]isoindole-2,6(1H,3H)-diyl dibenzoat (BCDIE) (siehe Abbildung 97) nach der Durchführung in 7.4.5 synthetisiert. Dieser Oxyimidester ist bis 350 °C thermisch stabil (siehe Abbildung 98).

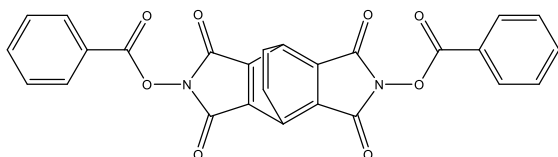


Abbildung 97: Abbildung von 1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihydro-4,8-ethenopyrrolo[3,4-f]isoindole-2,6(1H,3H)-diyl dibenzoat (BCDIE).

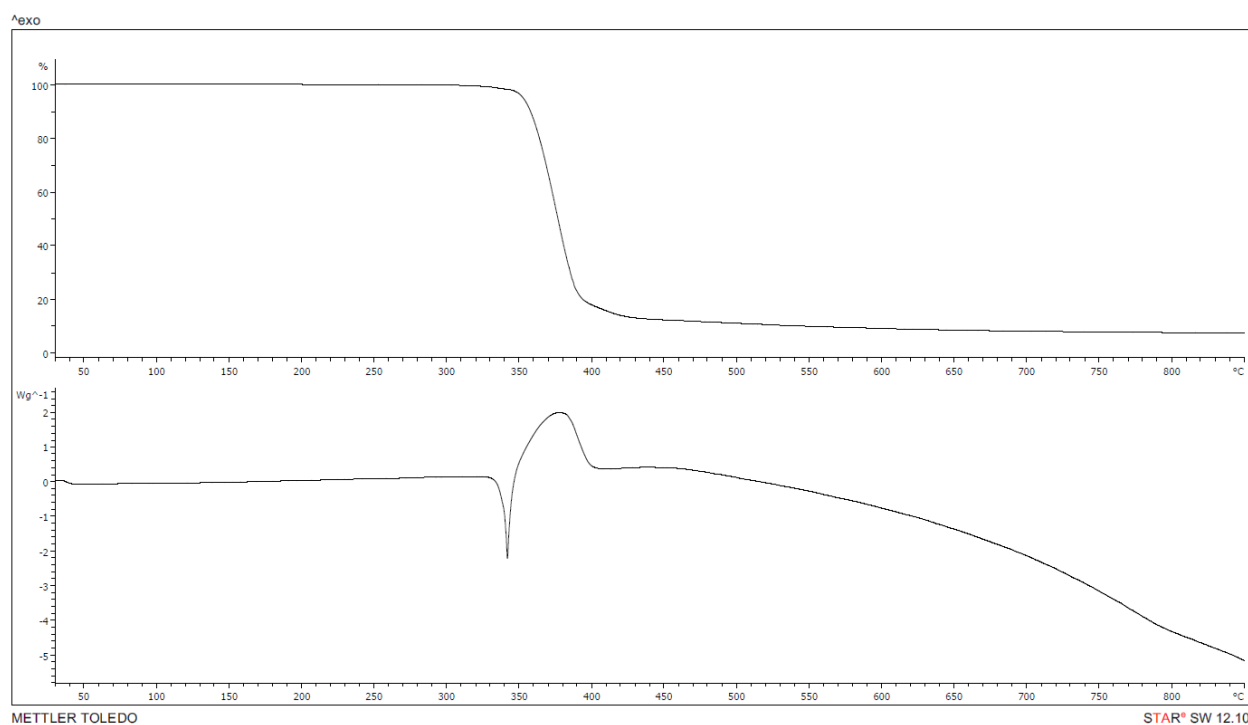


Abbildung 98: Simultane TGA/DSC Messung von BCDIE.

Mit BCDIE werden exemplarisch zwei Compounds hergestellt, die mit den Ergebnissen des Compounds mit 2 % FR 300 und 8 % PCO 900 verglichen werden. Hier wird sofort ein deutlicher Unterschied in der Leistung sichtbar (siehe Tabelle 41). Während das Compound mit dem Radikalgenerator FR 300 selbstverlöschend ist und eine V-0 Klassifizierung erzielt, wird mit 2 % BCDIE und 8 % PCO 900 mit einer zwar kurzen Gesamtbrenndauer jedoch lediglich eine V-2 Klassifizierung erreicht. Verändert man das Verhältnis der beiden Synergisten hin zu 1 % BCDIE und 9 % PCO 900, so erhält das Compound gar keine Klassifizierung mehr.

Tabelle 41: Zusammensetzungen und Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Anteilen an BCDIE und PCO 900.

	Gewichts %	Erste mittlere Brandzeit	Zweite mittlere Brandzeit	Gesamtbrenndauer von 5 Probestäben	UL-94 Klassifizierung
BCDIE PCO 900	2 8	0,4	0,0	2,0	V-2
BCDIE PCO 900	1 9	2,3	151,6	769,5	nc
FR 300 PCO 900	2 8	0,0	0,0	0,0	V-0

In Abschnitt 5.6 wurde gezeigt, dass der Polymerabbau ein Vorteil der radikalgenerierenden Substanzen der Polymerabbau bei niedrigeren Temperaturen ist, was dem Polymer ermöglicht, von der Zündquelle wegzutropfen und so einer Entflammung zu entgehen. Nach diesem Ansatz ist zu erwarten, dass mit einer höheren Zersetzungstemperatur des Radikalgenerators dieser positive Effekt nicht mehr ausreichend groß ist, da der Radiklagenerator sich erst bei einer höheren Temperatur zersetzt. So tritt der Effekt des Abbaus bei einer niedrigeren Temperatur und dem damit verbundenen Abtropfen erst bei höheren Temperaturen ein und es kommt so trotz des Radikalgenerators zur Entzündung der Probe. Diese Ergebnisse können den Ansatz demnach bestätigen.

5.15. Optimierung des Radikalgenerators

Bei den vorangegangenen Versuchen hat sich die Effektivität von Radikalgeneratoren in Form von Imidestern gezeigt. Nachdem die Einflüsse unterschiedlicher Synergisten untersucht wurden, soll nun die Molekülstruktur des Radikalgenerators variiert werden. Hierfür wird in der Herstellung des Radikalgenerators Para-Toluolsulfonsäure anstelle der bis dahin verwendeten Säurechloride eingesetzt. Auf diese Weise wird eine neue funktionelle Gruppe mit in das Molekül eingebaut. Die so entstehenden Radikale zeigen auf Grund der freien Elektronenpaare eine erhöhte Stabilität. In der Bachelorarbeit mit dem Titel "Schwefelhaltige Oxyimide als Flammenschutzmittel für Polyolefine" von Thomas Driever wird die Wirksamkeit solcher Moleküle gezeigt.^[155] Teile der folgenden Ergebnisse werden bereits in dem Patent DE102017212772B3 und WO002019020699A1 aufgeführt.^{[156] [157]} In Abbildung 99 sind exemplarisch einige der dort beschriebenen Moleküle dargestellt. Für weitere Versuche wird Molekül (a) 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] ausgewählt (im Folgendem mit OS-1 benannt). Dieses Molekül hat einen Schmelzpunkt bei etwa 165 °C und ist bis etwa 250 °C thermisch stabil (siehe Abbildung 100).

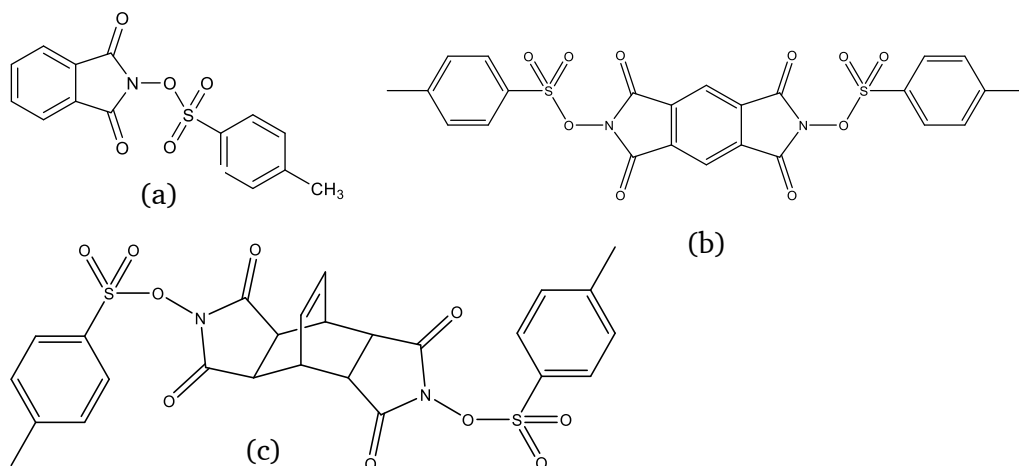


Abbildung 99: Abbildung der Moleküle (a) 1H-isindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy], (b) Benzo [1,2-c: 4,5-c '] dipyrrol-1,3,5,7 (2H, 6H) -tetron, 2,6-bis [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] und (c) 4,8-Ethenobenzo [1,2-c: 4,5-c '] dipyrrol-1,3,5,7 (2H, 6H) -tetron, 3a, 4,4a, 7a, 8,8a hexahydro-2,6-bis [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy].

Damit ist zwischen der Aufschmelztemperatur und der Zersetzungstemperatur ein ausreichend großer Abstand vorhanden. Der Schmelzpunkt von unter 170 °C macht es auch in Materialien wie Polyethylen einsetzbar mit einer voraussichtlich guten Dispergierung. Um den Effekt von OS-1 bewerten zu können, werden ein Teil der bereits aufgeführten Synergisten mit vergleichbaren Konzentrationen verwendet.

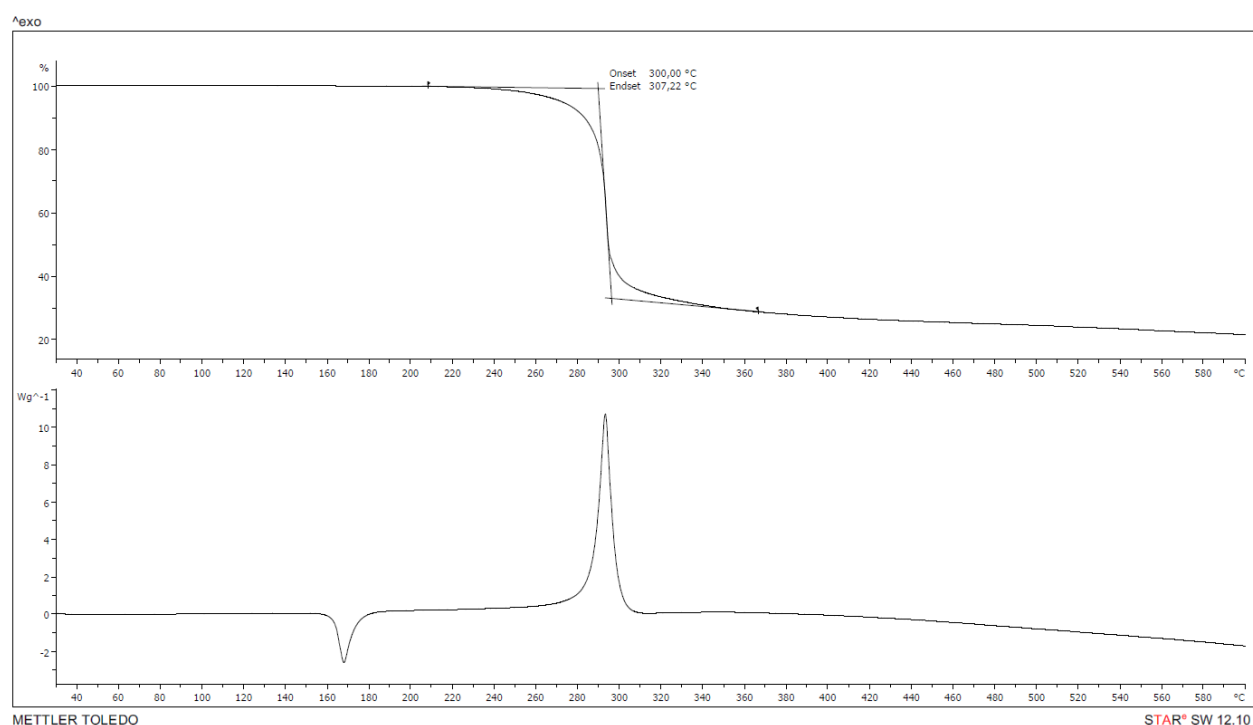


Abbildung 100: Simultane TGA/DSC Messung von OS-1

5.15.1.PCO 900 und SPB-100 als Synergisten für 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (Oxysulfon-1)

Zunächst wird der Effekt von Oxysulfon-1 (OS-1) allein und in Kombination mit PCO 900 und SPB-100 getestet (siehe Abbildung 101). Bei einem Einsatz von 5 % des Radikalgenerators in PP, erreicht das Compound keine UL-94 Klassifizierung. Mit der Kombination aus 5 % OS-1 und 10 % SPB-100 resultiert die Prüfung viermal in der V-2 Klassifizierung und einmal erhält das Compound keine Klassifizierung. Im Gegensatz dazu werden mit 10 % bzw. 15 % SPB-100 allein zwei bzw. drei V-0 Klassifizierungen erzielt und ergänzend dazu drei bzw. zwei V-2 Klassifizierungen. Demnach verschlechtert sich die flammhemmende Wirkung im Verhältnis zu Compounds mit FR 300 und SPB-100, wenn OS-1 und SPB-100 kombiniert werden. Daher werden hiervon keine weiteren Compounds untersucht. In Abschnitt 5 wird gezeigt, dass Compounds mit 2 % FR 300 und 8 % PCO 900 die V-0 Klassifizierung erhalten. Um die Leistung von OS-1 einzuordnen, werden Konzentrationen von 2 % und 5 % OS-1 zusammen mit 8 % und 15 % PCO 900 in PP betrachtet. Die Ergebnisse von 2 % OS-1 und 8 % bzw. 15 % PCO 900 sind ähnlich in der Leistung wie die Compounds mit FR 300 und PCO 900. Mit 3 % OS-1 und 5 % PCO 900 wird dreimal eine V-0 Klassifizierung und zweimal die V-2 Klassifizierung erhalten. Vergleichbare Ergebnisse zur gerade genannten Mischung können bei FR 300 nur mit Verbesserung des Radikalgenerators in Form von Mahlen (FR 300 m) oder reduziertem Schmelzpunkt (FR 301) beobachtet werden.

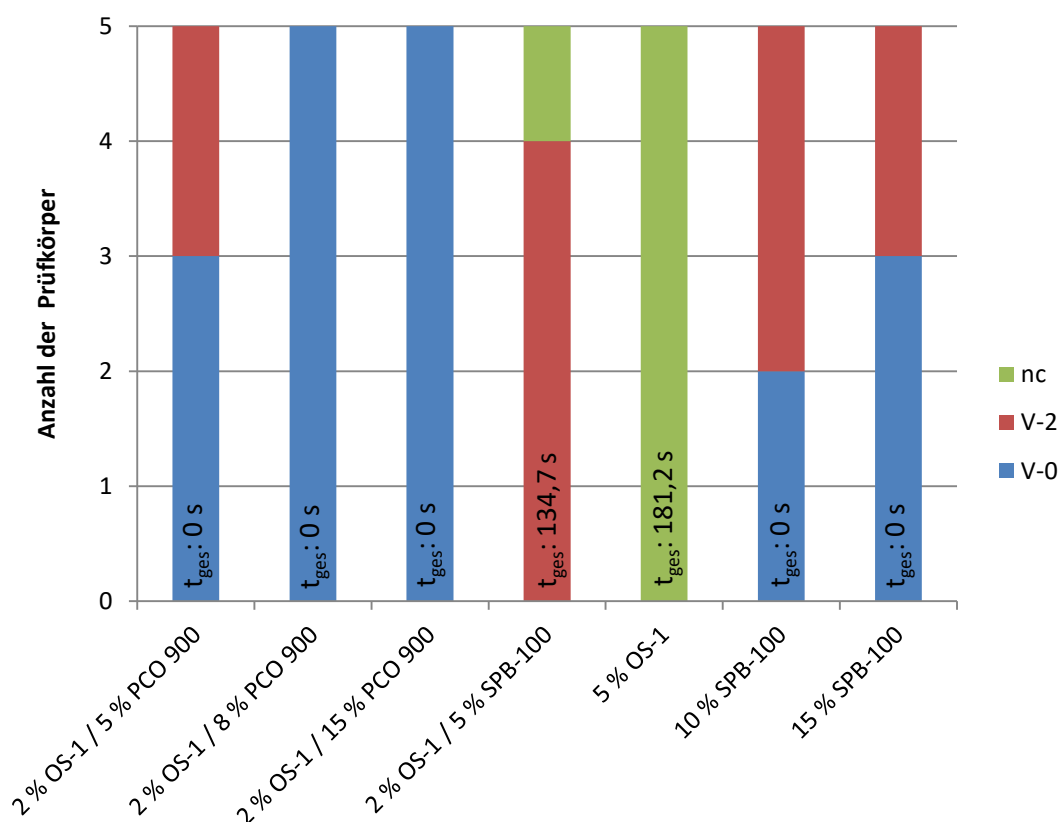


Abbildung 101: Zusammenfassung und Brandergebnisse in PP-Compounds mit variierenden Beladungen OS-1, PCO 900 und SPB-100 aus der Arbeit von Thomas Driever. ^[155]

Um den direkten Vergleich von OS-1 zu den Strukturen der Oxyimidester zu ermöglichen, wurde in der Arbeit von Thomas Driever das analoge Oxyimidester 1,3-dioxoisindolin-2-yl 4-methylbenzoat (OS-5) zu OS-1 hergestellt (siehe Abbildung 102) und mit den identischen Beladungen eingearbeitet. ^[155]

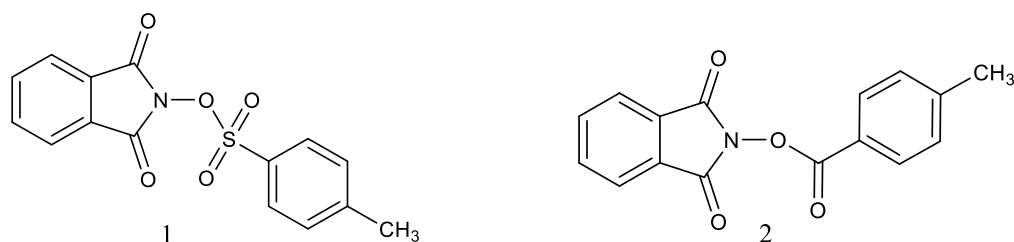


Abbildung 102: Abbildung der Moleküle 1H-isindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1) (1) und dem vergleichbaren Oxyimidester 1,3-dioxoisindolin-2yl 4 methylbenzoat (OS-5) (2). ^[155]

Auf diese Weise soll der Einfluss durch Brandlast in Form von Kohlenstoff möglichst reduziert werden. Die beiden Moleküle unterscheiden sich nur durch ihre funktionellen Gruppen. Zu Beginn wird die Leistung der beiden Radikalgeneratoren einzeln untersucht (siehe Abbildung 103). Dafür werden jeweils 2 % der Substanzen eingesetzt. Beide Compounds erhalten ohne einen Synergisten keine Klassifizierung und zeigen für fünf Probestäbe eine Gesamtbrenndauer im Bereich von 230 Sekunden. Hier ist demnach kein Unterschied ersichtlich. Sobald jedoch der Synergist PCO 900 hinzugegeben wird, werden die Differenzen deutlich. Mit 2 % des Radikalgenerators und 5 % PCO 900 ist das Compound mit OS-1 selbstverlöschend und bekommt dreimal die UL-94 V-0 und zweimal die V-2 Klassifizierung. ^[155]

Das vergleichbare Compound mit OS-5 hat mit einer V-0 und vier V-2 Klassifizierungen eine Gesamtbrenndauer von 4,7 Sekunden. Hier ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Substanzen OS-1 und OS-5 sichtbar. Mit 2 % OS-1 und 8 % PCO 900 wird bereits eine selbstverlöschende V-0 Klassifizierung erreicht, während OS-5 in dieser Zusammensetzung nur eine V-2 Klassifizierung mit einer Gesamtbrenndauer von 10,6 Sekunden zeigt. ^[155] Mit 2 % und 15 % des PCO 900 wird mit beiden Radikalgeneratoren die UL 94 V-0 Klassifizierung erzielt. ^[155] Doch auch hier ist in den Brandzeiten noch eine geringe Varianz sichtbar. Das Compound mit OS-1 ist weiterhin selbstverlöschend, während das Compound mit OS-5 immer noch eine Brandzeit von 4,3 Sekunden hat (siehe Abbildung 103). So wird deutlich, dass in jeder Konzentration und Kombination der Sulfonsäureester dem Carbonsäureester überlegen ist.

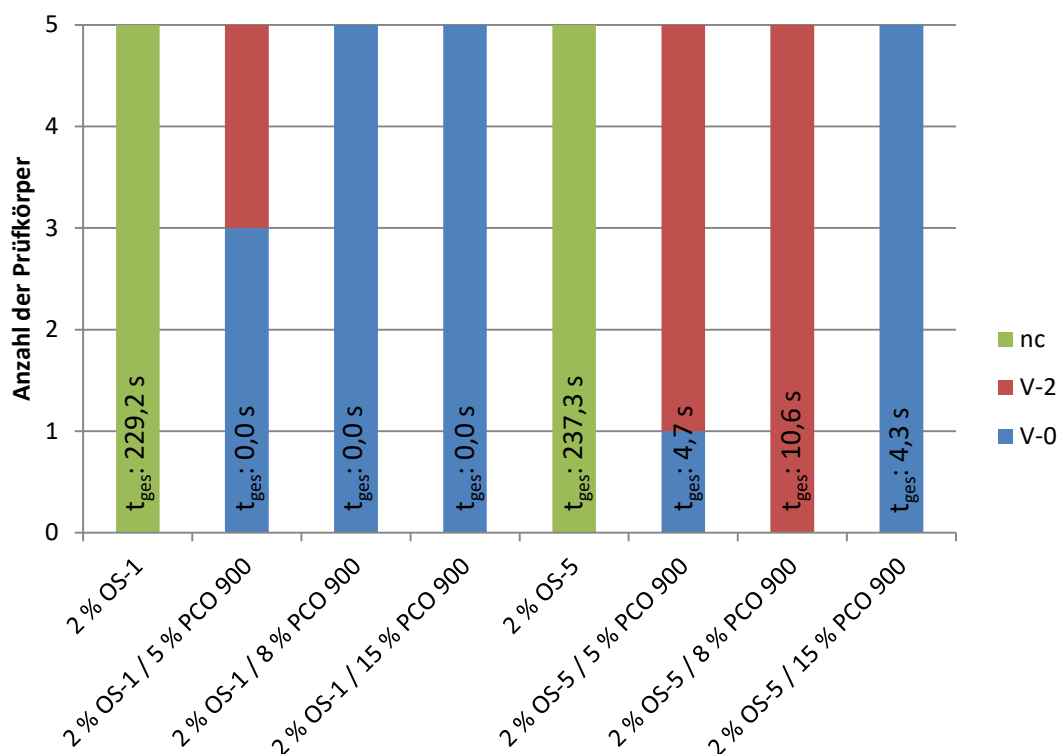


Abbildung 103: Zusammensetzung und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an OS-1, OS-5 und PCO 900 aus der Arbeit von Thomas Drieveer.^[155]

5.15.2. Verbesserung der Kombination aus 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1) und 2,4,8,10-Tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan, 3,9-dimethyl-, 3,9-dioxide (PCO 910) durch bessere Dispergierung

Da sich gezeigt hat, dass die Leistung der Radikalgeneratoren FR 300, FR 300 m und FR 301 in Kombination mit PCO 910 anstatt mit PCO 900 deutlich verbessert werden kann, was auf einer besseren Dispergierung beruht, wird für die folgenden Compounds ebenfalls PCO 910 als Synergist ausgewählt. Es erfolgt eine Nachstellung der Rezepturen der Compounds mit FR 300 m und FR 301 (siehe Abbildung 104). Dabei variiert die Konzentration zwischen 1,5 und 2 % OS-1 und 4-7 % PCO 910. Jedes der getesteten Compounds erzielt die UL-94 V-0 Klassifizierung. Man erhält demnach eine V-0 Klassifizierung bei einer Gesamtbeladung von 5,5 % in PP. Das entspricht einer besonders effizienten Art des Flammsschutzes und liegt im Vergleich zu den literaturbekannten Flammsschutzlösungen für diese Matrix in einem äußerst niedrigen Bereich. Die Compounds mit FR 301 erhalten mit den gezeigten Beladungen im identischen Bereich keine reinen V-0 Klassifizierungen. Mit 2 % FR 300 m und 5 % PCO 910 bekommt man vergleichbare Ergebnisse, wie mit der Kombination aus OS-1 und PCO 910. Die im Verhältnis schwächere Leistung des FR 301 kann durch den höheren Anteil an Ballast in Form von Kohlenstoff im Molekül verursacht werden. Da die Performance während der Brandprüfung sehr sicher ist, scheint für das Compound aus PCO 910 und OS-1 noch Potenzial zur Reduzierung der Beladung zu bestehen. Hierzu scheinen weitere Versuche lohnenswert.

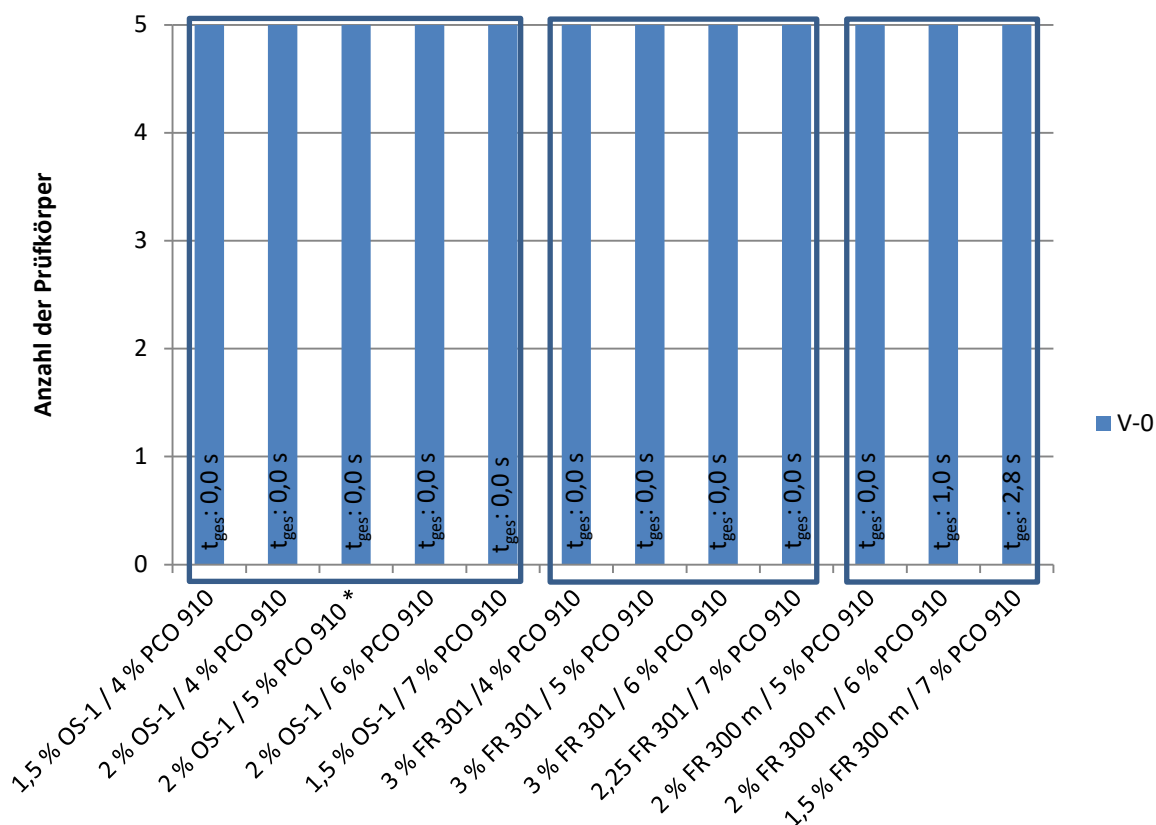


Abbildung 104: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Anteilen an OS-1 und PCO 910 sowie FR 301 und FR 300 m (*Ergebnis aus der Arbeit von Thomas Driever).^[155]

Exemplarisch für diese Testreihe werden die Compounds mit 1,5 % bzw. 2 % OS-1 in Kombination mit 4 % PCO 910 während der Brandprüfung mittels IR-Kamera betrachtet (siehe Abbildung 105). Die dabei gemessenen Temperaturen werden gegen die Zeit aufgetragen, sodass man die Temperaturentwicklung während der Prüfung betrachten kann. Die Brandprüfung beginnt dabei mit dem Anstieg der Temperatur. Unterschiedliche Vorlaufzeiten sind dem Versuchsaufbau geschuldet.

Die Compounds zeigen einen stetigen Temperaturanstieg. Im Gegensatz zu den Compounds, die Oxyimidester enthalten, erreicht die Temperatur dieser Compounds keinen Plateauwert, sondern steigt stetig an, bis die Flamme des Brenners von der Probe entfernt wird. Beide betrachteten Compounds erhalten die V-0 Klassifizierung. Die gemessenen Temperaturen variieren jedoch. Der Verlauf der Kurven ist dabei gut vergleichbar. Sie differenzieren sich nur in der maximalen Höhe der Temperaturen. Dabei hat das Compound mit der niedrigeren Gesamtbeladung etwas höhere Temperaturen. So wird deutlich, dass mit einer größeren Beladung der Effekt der Flammenschutzmittel auch größer ist und die maximale Temperatur damit niedriger. Während der ersten Beflammung steigen die Temperaturen der beiden Compounds mit 377 °C und 385 °C auf vergleichbare Werte an. Nach dem Entfernen der Flamme zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede. Das Compound mit nur 1,5 % OS-1 kühlt zwischen Beflammung eins und zwei auf etwa 291 °C ab. Mit 2 % OS-1 fällt die Temperatur um 60 °C mehr auf 231 °C. Dies macht verständlich, warum die Maximaltemperaturen sich am Ende der zweiten Beflammung unterscheiden. Das Compound mit 1,5 % OS-1 steigt dann von 291 °C auf 435 °C während das Compound mit 2 % OS-1 und 4 % PCO 910 von 231 °C auf 411 °C ansteigt. Demnach steigt die Temperatur mit der geringeren Konzentration um 144 °C, hat aber auf Grund der höheren Starttemperatur vor der zweiten Beflammung eine höhere Endtemperatur, während die größere Konzentration einen Temperaturanstieg um 180 °C verzeichnet. Hier wird aber von einer niedrigeren Starttemperatur ausgegangen, wodurch am Ende trotz größerem

Temperaturanstieg eine geringere Endtemperatur erzielt wird. Auch wenn die erreichten Endtemperaturen variieren, reichen beide jedoch aus um in einer UL 94 V-0 Klassifizierungen zu resultieren.

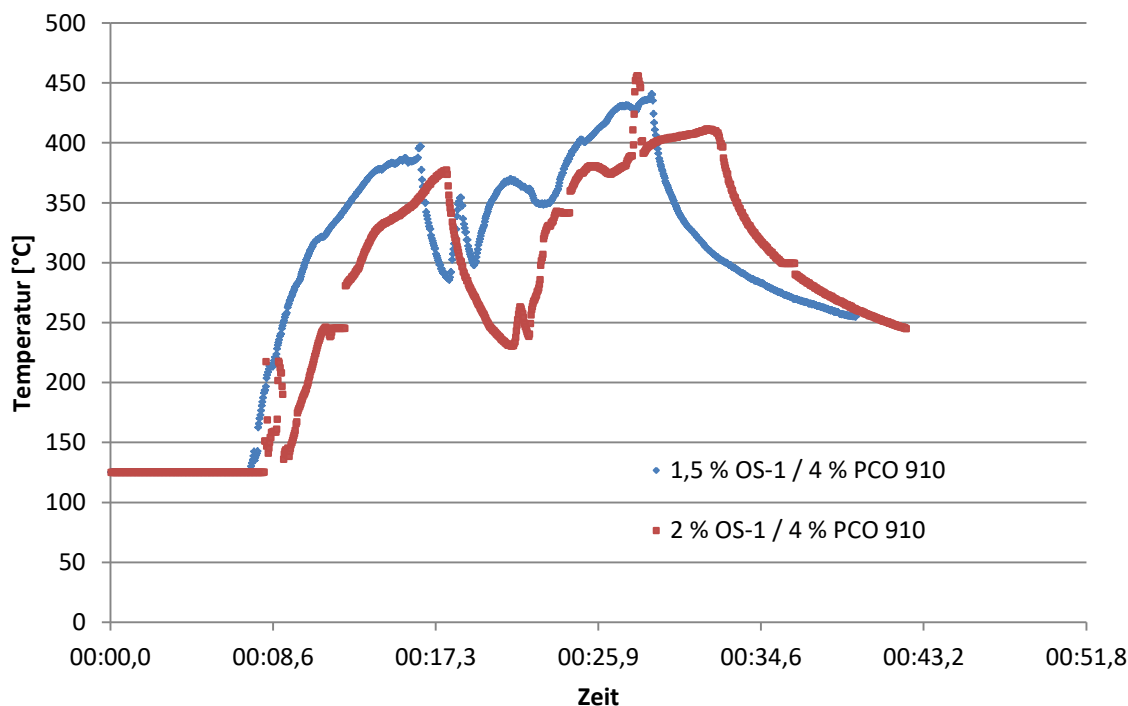


Abbildung 105: Temperatur-Zeitdiagramm der PP-Compounds mit 1,5 % (blau) sowie 2 % OS-1 (rot) mit 4 % PCO 910 aufgenommen mittels IR-Kamera während der UL 94 Brandprüfung.

5.15.3.4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat) (PX-202) als Synergist für 1H-isoindol-1,3 (2H) - dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1)

In Abschnitt 5.10.5 wurde die Wirkung der Kombination mit PX-202 gezeigt. Die Kombination aus PX-202 und FR 301 liefert dabei jedoch keine guten Ergebnisse. Sie erhalten keine Klassifizierung. Nun werden 2 % OS-1 mit 8 % und 15 % PX-202 zusammen verarbeitet. Hier lässt sich eine deutliche Verbesserung feststellen. Diese Compounds erzielen beide die V-0 Klassifizierung (siehe Abbildung 106). Die Gesamtbrenndauer für fünf Probestäbe des Compounds mit 2 % OS-1 und 8 % PX-202 beträgt 9 Sekunden. Mit 15 % PX-202 und 2 % OS-1 ist das Compound selbstverlöschend. Demnach wird hier das beste Ergebnis für eine Kombination mit dem Synergisten PX-202 erreicht. Die Compounds mit FR 300 und FR 300 m gehen dahingegen nicht über eine V-2 Klassifizierung hinaus. Die Compounds mit OS-1 werden zusätzlich mittels simultaner TGA/DSC untersucht.

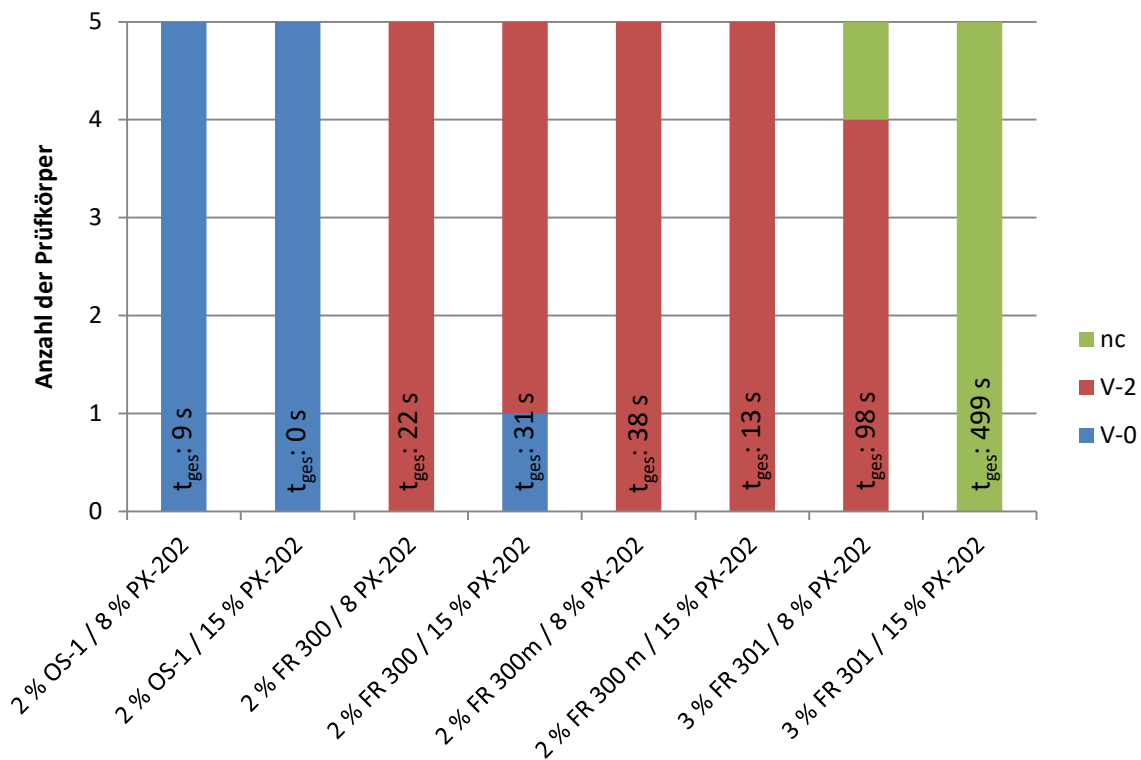


Abbildung 106: Zusammensetzung und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an OS-1, FR 300, FR 300 m, FR 301 und PX-202.

Dabei haben die beiden Compounds in der DSC Messung einen vergleichbaren Verlauf. Lediglich ein endothermer und exothermer Peak bei 470 °C und 480 °C zeigen Unterschiede in der Intensität (siehe Abbildung 107). Dabei liefert das selbstverlöschende Compound einen geringeren exothermen Peak. Da die Compounds aber vergleichbare Ergebnisse liefern, ist die Ähnlichkeit im Verlauf durchaus zu erwarten.

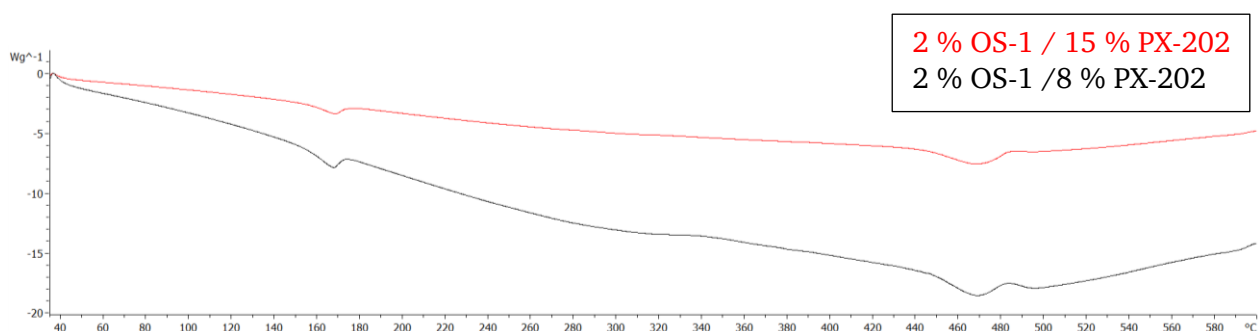


Abbildung 107: Ergebnisse der simultanen TGA/DSC Messung der PP-Compounds mit 2 % OS-1 und 15 % PX-202 (rot) sowie 2 % OS-1 und 8 % PX-202 (schwarz).

Bei der Betrachtung der Temperaturen während der Brandprüfung dieser Compounds, werden vor allem Unterschiede während der ersten Beflammung deutlich (siehe Abbildung 108). Für das selbstverlöschende Compound, aus 2 % OS-1 und 15 % PX-202, wird mit 400 °C eine etwa 50 °C höhere Temperatur als für das Compound mit 2 % OS-1 und 8 % PX-202 erreicht. Die Temperatur beider Proben fällt mit 133 °C und 147 °C um einen vergleichbaren Wert aus. Während der zweiten Beflammung steigt der Wert der Probe mit 2 % OS-1 und 15 % PX-202 wieder auf das Niveau der Erstbeflammung an. Kommt es zum Tropfen des Materials, fällt die Temperatur wieder ab. Die

Temperatur der Probe mit 2 % OS-1 und 8 % PX-202 steigt während der zweiten Beflammung auf das höhere Niveau des anderen Compounds an. Nach der zweiten Beflammung wird ein weiterer Unterschied sichtbar. Die Temperatur des Compounds mit der höheren Beladung an PX-202 fällt wesentlich schneller ab als die Temperatur des Compounds mit der niedrigeren Beladung. Demnach wird die bessere Klassifizierung hier nicht über eine niedrigere Maximaltemperatur erhalten, sondern eher von der Geschwindigkeit der Temperaturabnahme nach Entfernen der Flamme beeinflusst.

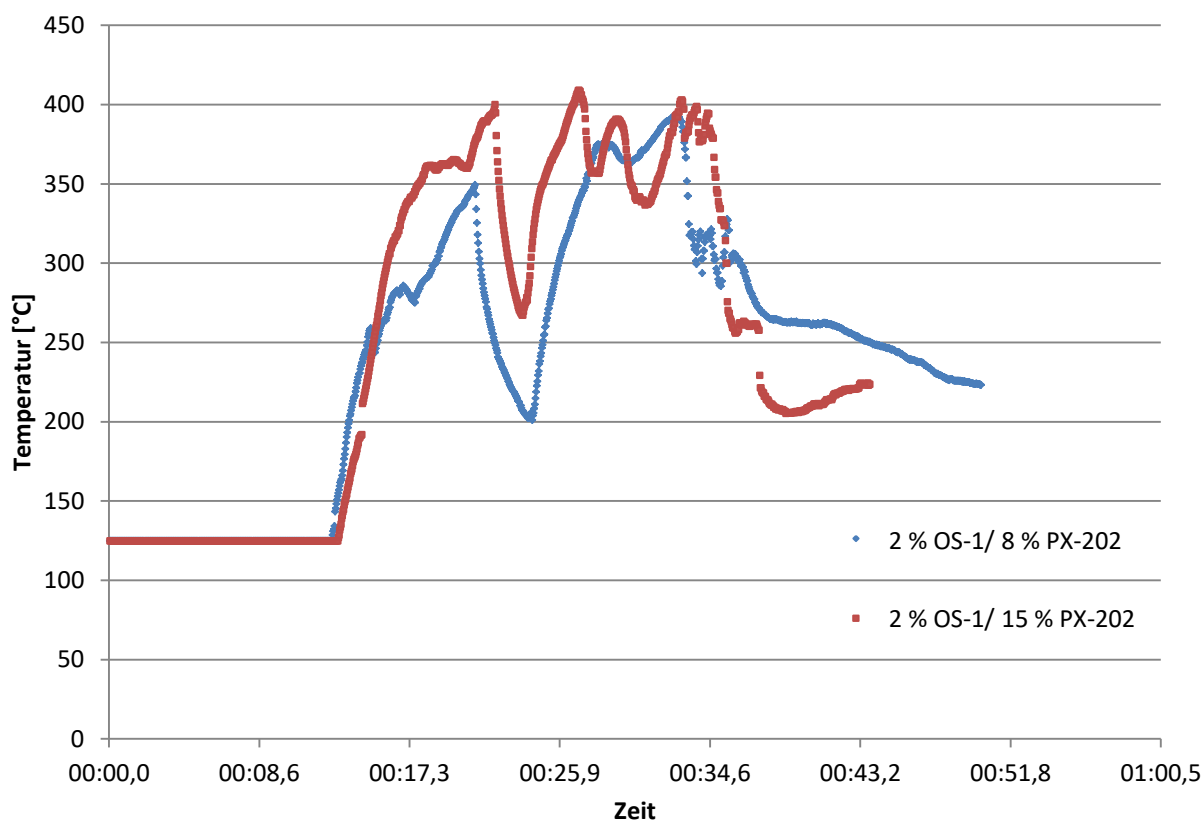


Abbildung 108: Temperatur-Zeit-Diagramm der PP-Compounds mit 2 % OS-1 und 8 % PX-202 (blau) bzw. 15 % PX-202 (rot), aufgenommen mittels IR-Kamera während der UL-94 Prüfung.

5.15.4. Synergistische Wirkung zwischen 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl)sulfonyl] oxy] (OS-1) und Poly[oxy(phenylphosphinyliden)oxy-1,4-phenylensulfonyl-1,4-phenylen] (PSPPP)

In den vorangegangenen Versuchen aus den Abschnitten 5.10.6, 5.11 und 5.12 wurde PSPPP (Poly[oxy(phenylphosphinyliden)oxy-1,4-phenylensulfonyl-1,4-phenylen]) als Synergist für FR 300, FR 300 m und FR 301 identifiziert. Dieses soll im Folgenden in Kombination mit dem Sulfonsäureester OS-1 auf seine Wirksamkeit hin betrachtet werden. Um das Ergebnis bewerten zu können verwendet man vergleichbare Konzentrationen zu den vorangehenden Abschnitten. Diese sind in Abbildung 109 zusammen aufgetragen.

Mit einer Beladung von 2 % OS-1 und 8 % PSPPP wird eine Gesamtbrenndauer von 7,5 Sekunden erreicht. Diese Brenndauer ist vergleichbar mit der des Compounds mit 3 % FR 301 und 8 % PSPPP, das 8,5 Sekunden Gesamtbrenndauer hat. Mit zwei UL 94 V-0 Klassifizierungen und drei V-2 Klassifizierungen ist das Ergebnis für dieses Compound etwas schwächer als das Compound mit FR 301 als Radikalgenerator. Die anderen Ergebnisse, die mit FR 300 m und FR 300 erzielt werden, fallen schlechter aus. Mit 2 % OS-1 und 15 % PSPPP verkürzt sich die Gesamtbrenndauer weiter auf

1,5 Sekunden. Im Gegensatz zu den Compounds, die einen der untersuchten Oxyimidester enthalten, verbessert sich die Leistung des Compounds mit einer erhöhten Konzentration des Synergisten PSPPP. Dies kann zum Beispiel an einem anderen optimalen Verhältnis für OS-1 liegen. Im nächsten Schritt wird das Verhältnis von OS-1 und PSPPP variiert, auf 4 % OS-1 und 6 % PSPPP. Mit über 80 Sekunden Gesamtbrenndauer hat dieses Compound eine wesentlich längere Brandzeit und schlechtere Prüfergebnisse. Damit hat man einen weiteren Hinweis darauf, dass das ideale Verhältnis von OS-1 zu PSPPP eher im Bereich von 1:7,5 liegt, während es für die Oxyimidester eher im Bereich von etwa 1:4 oder etwa 2:3 ist.

PSPPP zeigt demnach ebenfalls synergistische Eigenschaften zusammen mit OS-1.

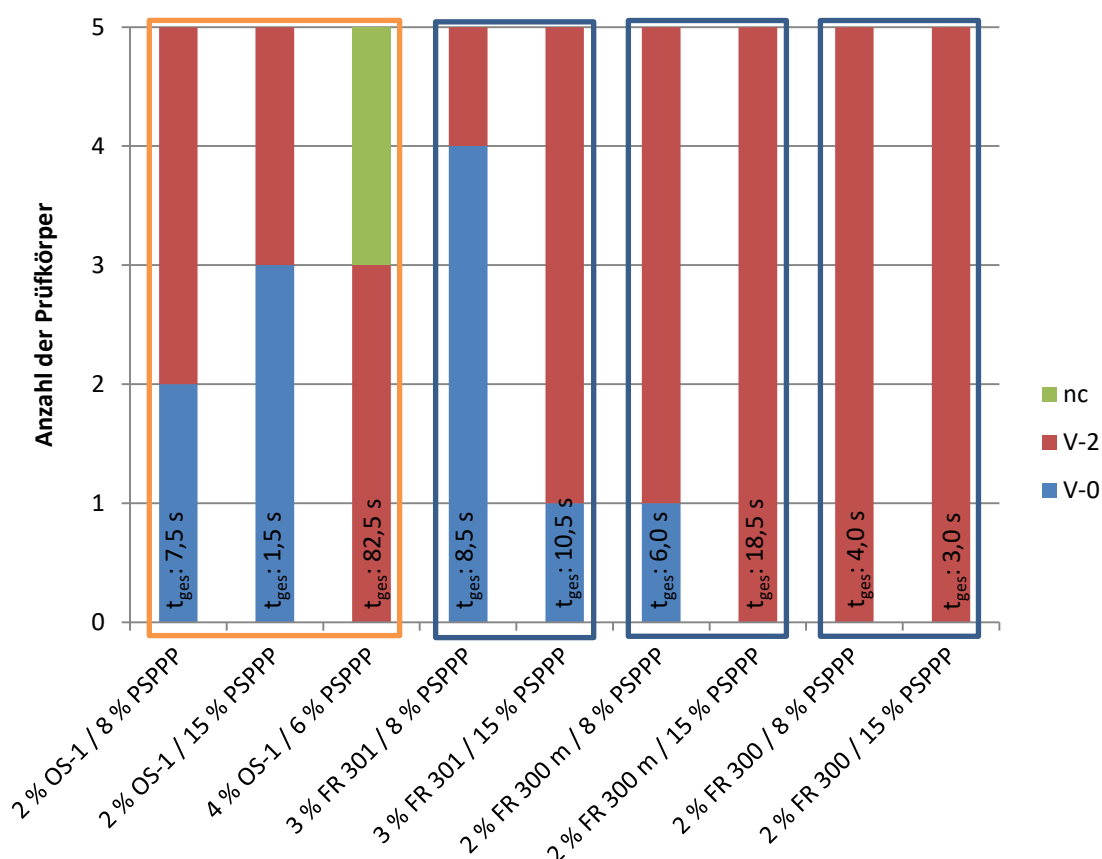


Abbildung 109: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an OS-1, FR 301, FR 300 m, FR 300 und PSPPP.

5.15.5. Aluminiumhypophosphit in Verbindung mit einem Organophosphat (Phoslite B 85 AX) als Synergist für 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1)

In den Abschnitten 5.10.4, 5.11 und 5.12.1 wurde der Effekt der Mischung aus Aluminiumhypophosphit und Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylenbisphosphat (Phoslite B 85 AX) in Kombination mit den Oxyimidestern FR 300, FR 300 m und FR 301 gezeigt. Hier variierten die Gesamtbrennzeiten zwischen 22 und 62 Sekunden für Compounds, die die V-2 Klassifizierungen erhielten.

Für das System OS-1 und Phoslite B 85 AX werden die identischen Beladungen gewählt (siehe Abbildung 110). Dazu setzt man 2 % OS-1 in Kombination mit 8 %, bzw. 3 % OS-1 mit 6 % und 7 % des Flammenschutzmittels Phoslite B 85 AX ein. Die Brandzeiten für alle drei Compounds fallen wesentlich kürzer aus als die der bisher getesteten Compounds mit den Oxyimidestern. Das Compound mit 2 % OS-1 und 8 % Phoslite B 85 AX ist selbstverlöschend und resultiert in der V-0 Klassifizierung. Dies ist das beste Ergebnis, das in Kombination mit Phoslite B 85 AX im Matrixmaterial PP im Rahmen dieser Arbeit erzielt werden konnte. Die anderen Compounds verpassen die V-0 Klassifizierung jedoch knapp. Bei den eingesetzten Verhältnissen handelt es sich um 1:4, 1:2 und 3:7. Dabei erreicht das Compound mit dem kleinsten Verhältnis zum Synergisten Phoslite B 85 AX, das beste Ergebnis. Dieser Effekt ist ebenfalls im synergistischen System mit PSPPP sichtbar.

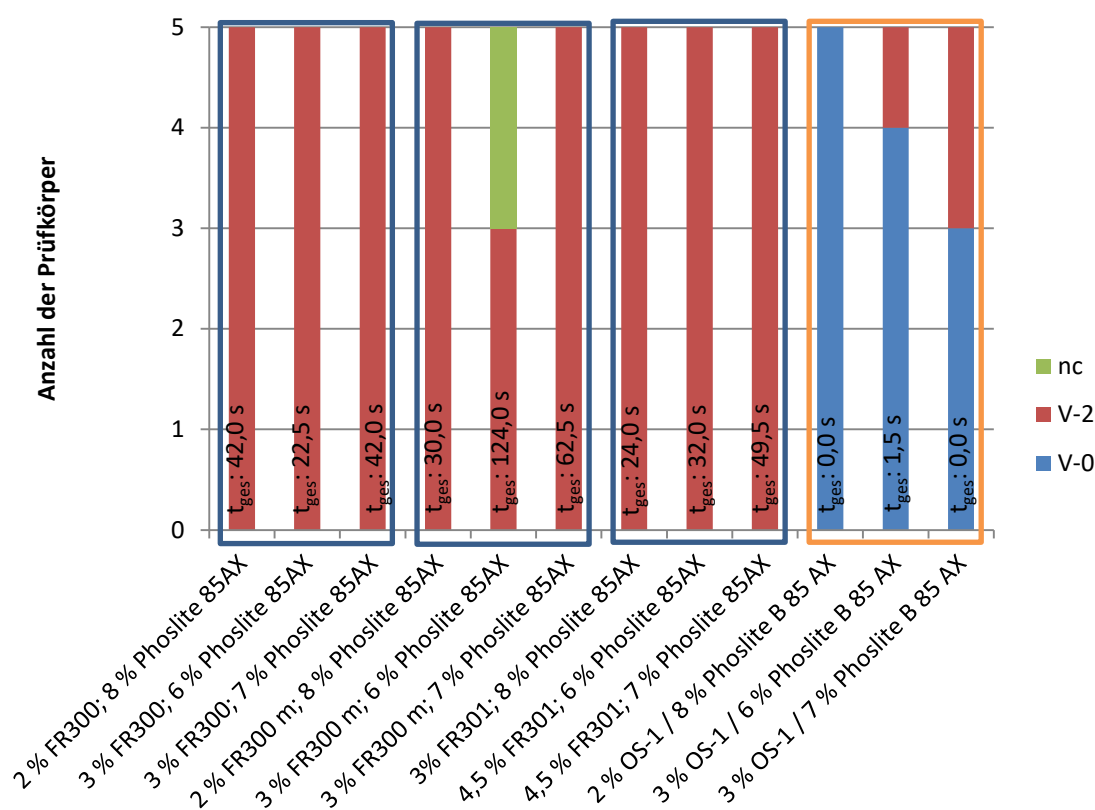


Abbildung 110: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an OS-1, FR 300, FR 300 m, FR 301 und Phoslite B 85 AX.

5.15.6. Die Effektivität des Radikalgenerators 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1) in PP-Dünnschichtanwendungen

In 3.3 wurde beschrieben, dass der Vorteil von Radikalgeneratoren ist, dass von ihnen nur eine geringe Konzentration benötigt wird, um ein gutes Ergebnis zu erhalten, allerdings immer unter Verwendung eines Synergisten. Lediglich in Dünnschichtanwendungen wie z.B. Folien, können Radikalgeneratoren ohne die Hilfe eines Synergisten ein gutes Ergebnis liefern.^[128] Daher wird im Folgenden die Funktion von OS-1 in PP-Folien getestet.

Dazu werden 0,5 % bzw. 1 % von OS-1 in PP eingearbeitet. Um dabei festzustellen, ob die Einarbeitungstemperatur einen Einfluss im positiven oder negativen Sinn für das Ergebnis liefert, variieren die Einarbeitungstemperaturen zwischen 190 °C, 220 °C und 250 °C (siehe Tabelle 42).

Damit geht man bis in die Nähe der Zersetzungstemperatur von OS-1. An diesen Folien wird ebenfalls der B2 Test durchgeführt und von allen Folien bestanden.

Die Folien mit nur 0,5 % OS-1 haben bei einer Einarbeitungstemperatur von 190 °C eine mittlere Brandhöhe von 42,7 mm und sind um 4,3 mm weniger weit abgebrannt als das zu vergleichende Compound mit 1 % OS-1 (siehe Abbildung 111). Bei einer Einarbeitungstemperatur von 220 °C wird mit 43,4 mm und 45,0 mm ein vergleichbares Ergebnis für eine Beladung von 0,5 % und 1,0 % OS-1 erreicht. Erst ab einer Einarbeitungstemperatur von 250 °C ist ein Unterschied sichtbar. Das Compound mit nur 0,5 % OS-1 brennt weiter ab, als das Compound mit 1,0 % OS-1. Der Grund ist die Höhe der Temperatur. Mit 250 °C befindet man sich in der Nähe des Abbaubereichs von OS-1. Demnach kommt es während der Einarbeitung bereits zu einem geringen Abbau von OS-1. Durch den höheren Anteil des Compounds mit 1,0 % OS-1 ist jedoch auch nach der Einarbeitung im Bereich 250 °C noch eine ausreichende Menge des Radikalgenerators vorhanden, sodass man mit einer mittleren Brandhöhe von 47,5 mm, einen Wert erzielt, der nicht von den Ergebnissen der Compounds abweicht, die bei niedrigeren Temperaturen hergestellt werden.

Tabelle 42: PP-Compounds mit ein bzw. zwei Gewichtsprozent OS-1, hergestellt bei Verarbeitungstemperaturen von 190 °C, 220 °C und 250 °C, geprüft mittels B2 Test.

Gewichts % OS-1	Verarbeitungs- temperatur [°C]	Brandzeit [s]	Mittlere Brandhöhe [mm]	Mittlere Dicke der Folie [mm]	B2
0,5	190	0	42,7 ± 5,4	0,23 ± 0,02	✓
0,5	220	0	43,4 ± 1,2	0,19 ± 0,05	✓
0,5	250	0	52,3 ± 4,2	0,27 ± 0,11	✓
1,0	190	0	47,0 ± 1,6	0,18 ± 0,03	✓
1,0	220	0	45,0 ± 3,6	0,18 ± 0,09	✓
1,0	250	0	47,7 ± 3,3	0,23 ± 0,02	✓

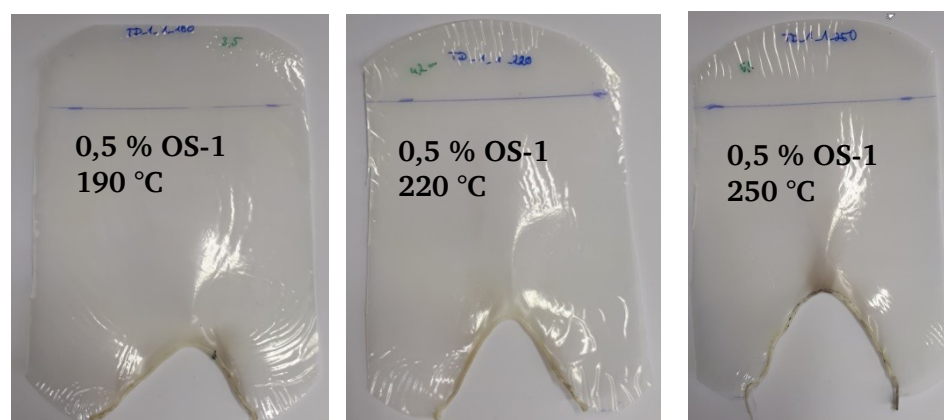


Abbildung 111: PP-Folien mit 0,5 % OS-1 mit Einarbeitungstemperaturen von 190 °C, 220 °C und 250 °C nach der B2 Prüfung.

Bei Betrachtung der Temperaturen während der Brandprüfung mittels IR-Kamera wird deutlich, dass die Folie, wenn sie der Flamme ausgesetzt wird, von der Flamme wegtropft und so ein vollständiges Abbrennen der Probe verhindert. Dabei ist zu Beginn bei direktem Kontakt zur Flamme eine Temperatur von etwa 400 °C bis 450 °C detektierbar (siehe Abbildung 112). Sobald ein Abstand von wenigen Zentimetern zwischen Flamme und Folie erreicht ist, fällt die Temperatur des Randbereichs der Folie zur Flamme hin, auf 420 °C in der Spitze ab. Entfernt man sich vom Rand der Probe kühlt die Temperatur innerhalb von zwei bis fünf Millimeter stark ab (siehe Abbildung 113).

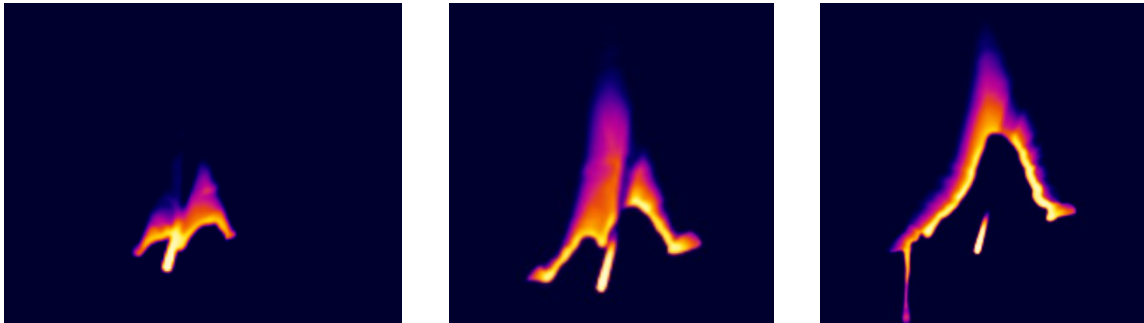


Abbildung 112: Aufnahmen der IR-Kamera während des B2 Tests eines PP-Compounds mit einer Beladung von 1% OS-1, bei einer Einarbeitungstemperatur von 250°C.

Zur Verdeutlichung wird das thermografische Bild des Randbereichs der Folie, das der Flamme ausgesetzt ist, vergrößert. Hierbei wird die Temperatur im Verlauf von der Brandkante weg deutlich niedriger. Bei diesem Bereich handelt es sich um eine Strecke von bis zu fünf Millimetern. Dabei fällt die Temperatur von 410,8 °C direkt an der Brandkante über 301,1 °C und 241,8 °C bis auf 169,7 °C. Dies ist ein Grund, warum nur geringe Brandhöhen von im Schnitt 47 mm gemessen werden. Die Temperatur fällt ausgehend von der Brandkante sehr stark ab und ist damit nicht mehr ausreichend hoch, um das Material zu entzünden. So kommt es nicht zu einem weiteren Abbrennen der Folie.

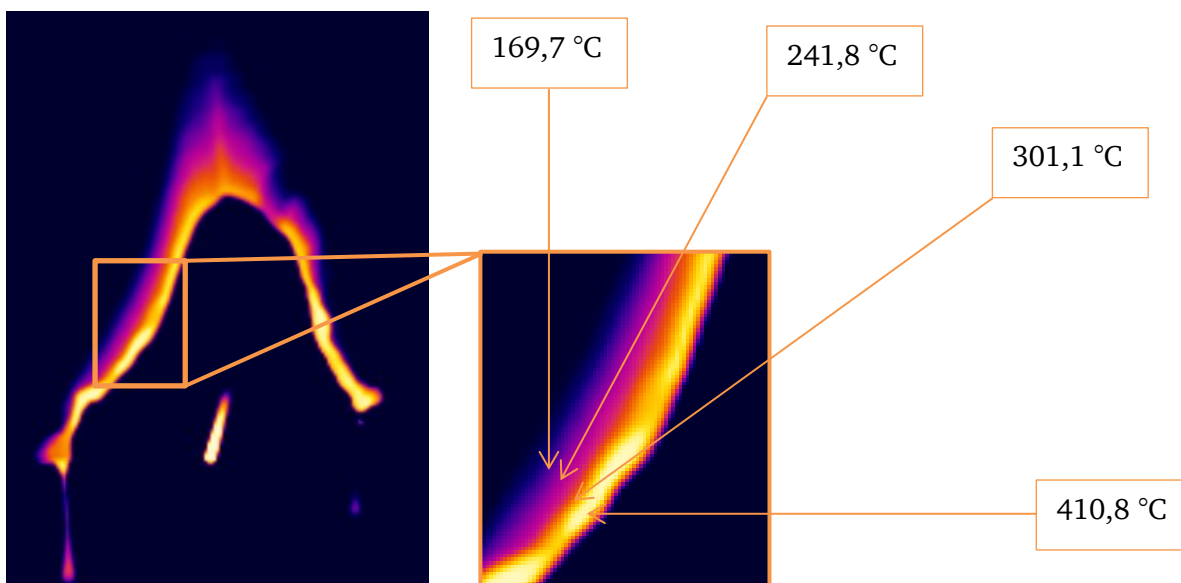


Abbildung 113: Vergrößerte Aufnahmen der IR-Kamera während des B2 Tests eines PP-Compoundss mit einer Beladung von 1% OS-1, bei einer Einarbeitungstemperatur von 250°C.

5.15.7. Die Wirkung der Synergisten Dimethylspiroposphat (PCO 910) und 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1) in LDPE

Ergänzend zu den Versuchen in PP wird die Leistung des beschriebenen OS-1 auch in PE getestet. Schon mit den Oxyimidestern konnten in unterschiedlichen PE-Typen gute Ergebnisse erzielt werden. Daher wird das Potenzial von OS-1 exemplarisch in LDPE überprüft und mit den Ergebnissen der vorangegangenen Versuche verglichen. Dabei werden die untersuchten Compounds sowohl mittels UL 94 Test, in Form der beschriebenen Prüfkörper geprüft, als auch anhand von gepressten Folien, an welchen der B2 Test durchgeführt wird (siehe 7.5.5). Die Konzentrationen sind dabei analog zu den vorangegangenen Tests in 5.12.4 ausgewählt, da hier die besten Ergebnisse der Oxyimidester mit PCO 910 in LDPE erzielt werden. Die Gesamtbeladung an OS-1 und PCO 910 variiert dabei zwischen 7 % und 10 % Gewichtsprozent, während die Beladung der Compounds mit FR 301 und PCO 910 zwischen 8 % und 11 % Gewichtsprozent variiert (siehe Abbildung 114). Die Konzentrationen von 3 % FR 301 mit 5 %, 6 % und 8 % PCO 910 verbessern ihr Ergebnis mit steigender Beladung von drei V-0 über vier V-0 bis hin zu fünf V-0 Klassifizierungen für die höchste Beladung von insgesamt 11 Gewichtsprozent. Dahingegen sind alle getesteten Compounds mit OS-1 und PCO 910 selbstverlöschend und erhalten die UL-94 V-0 Klassifizierung.

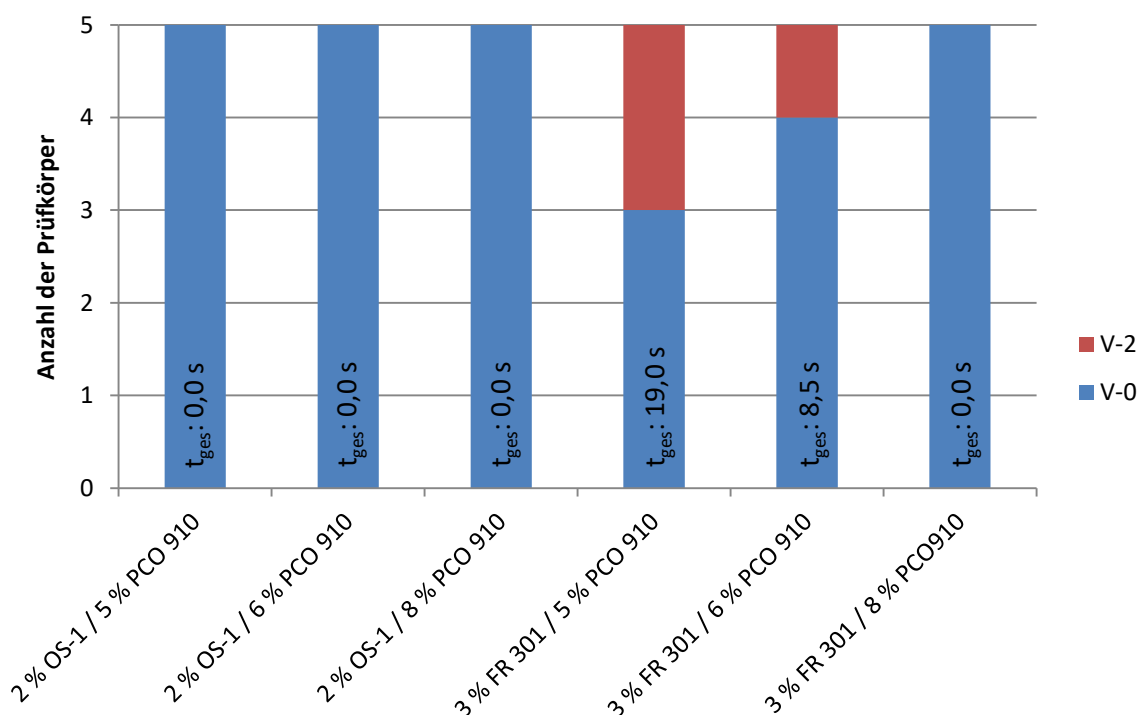


Abbildung 114: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der LDPE-Compounds mit variierenden Beladungen an OS-1 bzw. FR 301 und PCO 910.

Das Temperatur-Zeit-Profil dieser Compounds aus LDPE, OS-1 und PCO 910 wird während der UL 94 Brandprüfung mittels IR-Kamera aufgezeichnet. Die UL 94 Prüfung beginnt mit dem Anstieg der Temperatur. Die variierenden Vorlaufzeiten sind dabei dem Versuchsaufbau geschuldet. Dabei haben die Messkurven der Proben einen vergleichbaren Verlauf. Da diese Compounds während der Prüfung die gleiche Klassifizierung erreicht haben, handelt es sich um ein erwartbares Ergebnis. Die Compounds mit 2 % OS-1 und 5 % sowie 6 % PCO 910 haben mit 392 °C und 396 °C während der zweiten Beflammung nahezu identische Werte. Auch der Verlauf während des Temperaturanstiegs und bei der abfallenden Temperatur ist identisch. Das Compound mit 2 % OS-1 und 8 % PCO 910

unterscheidet sich nur wenig von den anderen beiden Messungen und ist mit 357 °C nur geringfügig niedriger als die beiden anderen Messungen. Hier zeigt sich wieder, dass für Compounds mit radikalgenerierenden Systemen niedrige Temperaturen detektiert werden können und es nach dem Entfernen der Flamme zu einem schnellen Absinken der Temperaturen kommt. Zwischen den Beflammungen reicht die kurze Zeit aus um die Compounds auf Temperaturen von 216 °C, 208 °C und 196 °C abzukühlen.

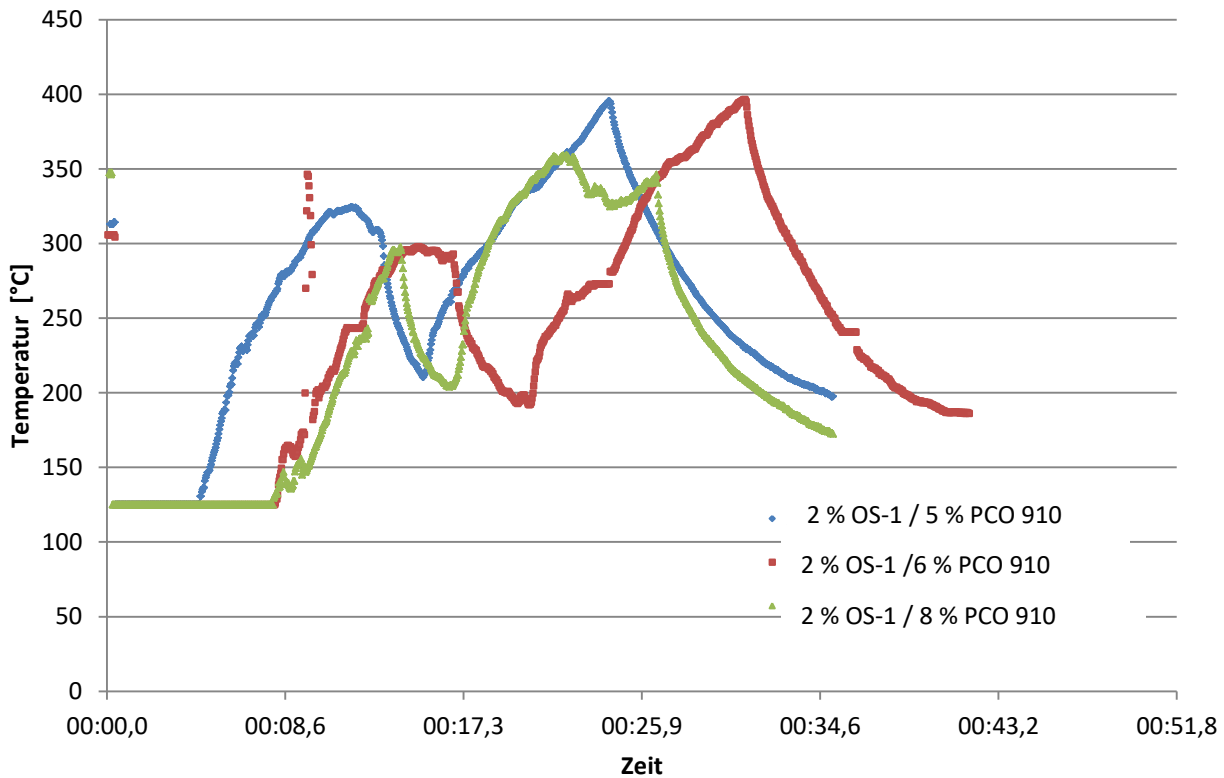


Abbildung 115: Temperatur-Zeit-Diagramme der LDPE-Compounds mit variierenden Beladungen von 2 % OS-1 und 5 % PCO 910 (blau), 2 % OS-1 und 6 % PCO 910 (rot) sowie 2 % OS-1 und 8 % PCO 910 (grün).

Von den genannten Konzentrationen an OS-1 und PCO 910 werden erneut Folien hergestellt und mittels B2 Test geprüft. Beide Proben brennen nicht, erreichen die B2 Klassifizierung mit einer mittleren Brandhöhe von 47,0 mm und 38,7 mm. Demnach resultiert die höhere Konzentration in einer geringeren Brandhöhe (siehe Tabelle 43). Diese Kombinationen bekommt auch in UL-94 Tests mit V-0 eine gute Klassifizierung.

Tabelle 43: Zusammensetzungen und Ergebnisse des B2 Tests der LDPE-Folien mit variierenden Beladungen an OS-1 und PCO 910.

OS-1	PCO 910	Brandzeit [s]	Mittlere Brandhöhe [mm]	Mittlere Dicke der Folie [mm]	B2
2	5	0	47,0 ± 7,8	0,36 ± 0,01	✓
2	8	0	38,7 ± 6,6	0,36 ± 0,01	✓

5.15.8.Fazit der Optimierung des Radikalgenerators

Anhand der Ergebnisse des Abschnitts 5 wurde ein neuer Radikalgenerator synthetisiert, wobei die funktionelle Gruppe verändert wurde, indem das Säurechlorid aus den Synthesen der Oxyimide gegen para-Toluolsulfonsäure ausgetauscht wurde. Das so entstandene 1H isoindol-1,3(2H)-dion,2[[4-methylphenyl)sulfonyl]oxy] (OS-1) wurde zuerst in der Arbeit von Thomas Driever beschrieben. Dieses ist bis 240 °C stabil und hat bei 170 °C einen Schmelzpunkt, was ein gutes Fenster für die Einarbeitung in Polyolefinen darstellt.

Die Kombination aus OS-1 und PCO 910 hat eine sehr hohe Effizienz, so kann zum Beispiel mit 1,5 % OS-1 und 4 % PCO 910 eine selbstverlöschende V-0 Klassifizierung erzielt werden, was im Vergleich zu den Compounds mit FR 300 einem besseren Ergebnis entspricht. Bei Betrachtung der Temperaturen während der Brandprüfung beobachtet man, dass mit steigender Beladung die Temperatur der Probestäbe während der Prüfung um etwa 20 °C niedriger ist.

Zusätzlich wurde der Radikalgenerator in Kombination mit weiteren Synergisten getestet, die zuvor auch in Kombination mit FR 300, FR 300 m und FR 301 getestet wurden. Mit 2 % OS-1 und z.B. 8 % des Organophosphates PX-202 bekommt das Compound die V-0 Klassifizierung. Dieses Ergebnis konnte weder mit FR 300, FR 300 m oder FR 301 erreicht werden und stellt somit eine deutliche Verbesserung dar.

Der Einsatz von 15 % des Organophosphonats PPSPP zusammen mit 2 % OS-1 führt dreimal zu einer V-2 Klassifizierung. Das beste Ergebnis wurde hier jedoch mit FR 301 erhalten.

Auch in Dünnschichtanwendungen zeigt der Radikalgenerator eine Wirkung. Zur Untersuchung dieser, werden 0,5 % bzw. 1,0 % OS-1 bei 190 °C, 220 °C bzw. 250 °C in die Polypropylenmatrix eingearbeitet und zu Folien gepresst. Alle getesteten Proben erfüllen die B2 Norm.

Ergänzend wurden 2 % OS-1 in Kombination mit z.B. 5 % PCO 910 in LDPE getestet. Dieses Compound resultiert in einer selbstverlöschenden UL 94 V-0 Klassifizierung und hat damit eine bessere Performance als die vergleichbaren Compounds mit den Oxyimidester. Betrachtet man die Temperaturen während der Brandprüfung, wird wieder sichtbar, je größer der Anteil der eingearbeiteten Flammschutzmittel, umso geringer ist die Temperatur, die während des Brandes gemessen wird.

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass es gelungen ist, die Leistungsfähigkeit des Radikalgenerators weiter zu steigern.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Wirkungsweise und das Zusammenspiel von Oxyimiden und deren Synergisten als Flammenschutzmittel in Polyolefinen besser zu verstehen und im Anschluss die Wirkung dieser zu optimieren. Die Optimierung sollte durch die Verwendung unterschiedlicher Synergisten, Polymere und Verarbeitungsweisen oder aber durch Veränderungen am Oxyimid selbst umgesetzt werden. Es wurde vermutet, dass die Oxyimide als Radikalgeneratoren wirken, die die Molmasse des Polymers im Brandfall reduzieren und ihm so ermöglichen schneller vom Brandherd abzutropfen bzw. eine Entzündung des Polymers zu verhindern. Ausgangspunkt war die in früheren Arbeiten gezeigte Wirkung zwischen dem Oxyimid O, O', O''-Trimisoyl-tri-N, N', N''-phthalimidester (FR 300) und dem kommerziellen Flammenschutzmittel Dimethylspiroposphat (Aflammit PCO 900). Diese Kombination konnte in PP mit 10 % Gesamtbeladung die V-0 Klassifizierung erzielen, während 15 % des Phosphonats im gleichen Polymer dies nicht erreichten. Die Leistung verbesserte sich demnach durch die Zugabe des Oxyimids erheblich. Um Informationen über die mechanistischen Abläufe zwischen den Synergisten zu erhalten, wurde das oben beschriebene System mit verschiedenen Methoden untersucht.

Sowohl das Compound als auch die Mischung der Substanzen wurden thermogravimetrisch betrachtet. Dabei ließ sich für die Mischung aus Phosphonat und Oxyimid ein Unterschied in der Rückstandsbildung feststellen. Die Mischung hinterließ einen 17 % größeren Rückstand, als es rechnerisch zu erwarten wäre. Zusätzlich unterschieden sich die Compounds mit den variierenden Beladungen in Abbauverhalten und -temperaturen. Des Weiteren zeigte sich, dass, je früher der Massenabbau begann, desto besser war das Ergebnis der Brandprüfung.

Zur Betrachtung möglicher Reaktionen der Mischung aus Oxyimid und Phosphonat wurden diese per simultaner TGA/DSC vermessen und mit dem Abbauverhalten in Verbindung gebracht. In den DSC Messungen der Mischungen aus Oxyimid und Phosphonat ließen sich Signale im Bereich der Abbautemperatur von 270 °C detektiert. Die Spektren der verschiedenen Mischungen variierten in den Intensitäten der exothermen Peaks. Je größer die Peaks und ihre Peakflächen im Temperaturfenster des Masseabbaubereichs, desto schlechter wurde die UL 94 Klassifizierung. Die Leistung der Mischung aus Oxyimid und Phosphonat war demnach auch vom Mischungsverhältnis abhängig.

Mit Hilfe eines ^1H -NMR und eines ^{31}P -NMR-Spektrums wurde betrachtet, was in diesem Temperaturbereich mit den Substanzen passierte. Dafür temperte und maß man Oxyimid, Phosphonat und eine Mischung aus beiden Substanzen im Bereich von 250 °C bis 290 °C. Änderungen in den Spektren ließen sich nach dem Tempern nur in Anwesenheit des Oxyimids, in Form von neuen Signalen im Bereich der Protonen des Aromaten der abgetrennten Phthalimideinheiten detektieren. Mit dem zunehmenden Signal der abgetrennten Einheiten nahm das Signal des Aromaten des Oxyimids ab. Über diese Signale ließ sich für die Mischung eine schnellere Zersetzung feststellen. Demnach kam es in Gegenwart von Phosphonat und steigender Temperatur zu einem schnelleren Zerfall des Oxyimids und zu einem beschleunigten Abbau der Polymermatrix, der dann wiederum zu einem verbesserten Flammschutzverhalten führt.

Zur Identifizierung möglicher Zerfallsprodukte wurden die Substanzen sowie die Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an Oxyimid und Phosphonat mittels Pyrolyse GC/MS untersucht. Das Phosphonat geht dabei unzersetzt in die Gasphase über. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Ergebnis der NMR-Versuche überein. Bei der Py-GC/MS von Oxyimid kann Phthalimid und CO_2 detektiert werden, welches bei der Decarboxylierung des Alkoxyradikals entsteht. Die Mischung aus Oxyimid und Phosphonat liefert Signale des Phosphonats, CO_2 und Phthalimid. Die Compounds mit diesen Synergisten haben zusätzlich variierende Signale im Bereich der Zersetzungsprodukte der Polymermatrix. Setzte man diese Ergebnisse in Bezug zu denen der UL 94 Prüfung, wurde deutlich, dass, je besser die UL 94 Klassifizierung war, desto mehr kleine Fragmente der Matrix waren in der Py-GC/MS messbar, was für die Theorie des Flammschutzes mittels Zersetzung der Polymermatrix durch einen Radikalgenerator spricht.

Da statische Aufheizmethoden, wie beispielsweise der Tempervorgang in einer DSC, für Betrachtungen tropfender Systeme, wie dem hier beschriebenen, ungeeignet sind. Sollten die Messungen der Kettenlängen nach der UL 94 Brandprüfung mittels Hochtemperatur GPC, die vorangegangene

Erkenntnis bestätigen. Für reines PP und die Probe mit Oxyimid wurde nach vollständigem Abbrennen und einer langen Brandzeit ein starker Abfall des Molekulargewichts für das abgetropfte Material festgestellt. Im Gegenzug war das Molekulargewicht der Proben mit Phosphonat nahezu konstant. Das Molekulargewicht des Compounds mit einer Mischung aus Oxyimid und Phosphonat lag für das abgetropfte Material zwischen dem Ergebnis der Compounds mit den jeweiligen Einzelsubstanzen, war jedoch selbstverlöschend und tropfte nichtbrennend ab. Da dieses Material nur kurz einer thermischen Belastung ausgesetzt war, schien der deutliche Kettenabbau durch das Zusammenspiel von Oxyimid und Phosphonat beschleunigt worden zu sein, was die vorangegangenen Ergebnisse stützte.

Um mögliche Differenzen der Brandtemperaturen aufzuzeigen, wurden die UL 94 Prüfungen der Proben mit einer IR-Kamera überwacht. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Compounds. Z.B. begann das Material mit der Kombination aus Oxyimid und Phosphonat bereits bei niedrigeren Temperaturen zu tropfen, ohne dass es sich dabei entzündet.

Da demnach das Abtropfen des Matrixmaterials während des Brands essenziell für die Leistungsfähigkeit dieses Systems war, spielte auch dessen Fließfähigkeit eine Rolle. Es wurde daher PP mit verschiedenen Schmelze-Massefließraten und identischen Beladungen an Oxyimid und Phosphonat getestet. Für schlagzähmodifizierte PP war deutlich, dass mit steigender Schmelze-Massefließrate die benötigte Konzentration zum Erreichen einer V-0 Klassifizierung sank. Auch in HDPE, LDPE, LLDPE und mPE konnten 2 % Oxyimid und 15 % Phosphonat V-0 Klassifizierungen erhalten.

Zur Optimierung des Systems, und um weitere Erkenntnisse über die Wirkweise zu bekommen, wurden weitere mögliche Synergisten geprüft. Dabei konnten die oben erhaltenen Ergebnisse der TGA, TGA/DSC und NMR-Untersuchungen, sowie die Einflüsse der Fließfähigkeit des verwendeten PP und die Wirksamkeit in PE Typen mit der Kombination aus Oxyimid und einem Phenoxyphosphazenenoligomer (SPB-100) bestätigt werden. Entsprechende Compounds mit 5 % des Oxyimids und 10 % des Phosphazens erzielten ebenfalls die V-0 Klassifizierung.

Auch Metallhydroxide, Phosphinate, Phosphatester und Phosphate zeigten in Verbindung mit dem Oxyimid eine synergistische Wirkung. Diese Compounds resultierten teilweise mit einer Gesamtbeladung von 9 bis 17 Gewichtsprozent in V-2 Klassifizierungen mit durchaus sehr kurzen Brandzeiten von unter einer Sekunde.

Durch den Einsatz von 1 % des Oxyimids konnte z. B. die, für eine V-2 Klassifizierung notwendige Konzentration von Aluminiumhydroxid auf 30 % reduziert werden.

Da Größe und Verteilung von Additiven in der Polymermatrix Einfluss auf deren Wirkweise und Effizienz haben, wurden dahingehend Änderungen vorgenommen. Dabei konnte mit dem Austausch des Oxyimids durch eine vermahlene Variante, die für eine V-0 Klassifizierung notwendige Beladung von 10 % auf 7 % reduziert werden. Durch Einsatz eines Phosphonats (PCO910) mit einer besseren Verteilbarkeit in der Polymermatrix konnte die notwendige Beladung noch weiter, auf 5 % reduziert werden. In Verbindung mit dem getesteten Phosphazen wurde durch den Einsatz des vermahlenden Oxyimids die notwendige Menge von 15 % auf 13 % reduziert.

Im nächsten Schritt wurde, um die gleichmäßige Einarbeitung zu erleichtern und so die Effizienz zu verbessern, der Schmelzpunkt des Radikalgenerators verändert. Hierfür wurde O,O'-Isophthaloyl-bis N,N'-phthalimidester (FR 301) synthetisiert, welches einen Schmelzbereich von 225 °C bis 230 °C hat und in diesem eingearbeitet wurde. Durch den reduzierten Schmelzpunkt konnte, trotz der verminderten Menge an funktionellen Gruppen, in Kombination mit dem vom Hersteller optimierten Phosphonat (PCO 910), die V-0 Klassifizierung mit einer Gesamtbeladung von 6 % erlangt werden. In LDPE wurde mit dem Oxyimid mit dem reduzierten Schmelzpunkt die Leistung so weit verbessert, dass die notwendige Gesamtbeladung für die V-0 Klassifizierung von 17 % auf 11 % reduziert wurde. In Dünnschichtanwendungen genügten 8 % zum Bestehen des B 2 Tests.

Um den Einfluss der Zersetzungstemperatur in Bezug auf ein radikalgenerierendes Flammenschutzsystem zu bewerten, wurde 1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihydro-4,8-ethenopyrrolo[3,4-f]isoindole-2,6(1H,3H)-diyl dibenzoat synthetisiert, welches sich erst ab einer Temperatur von 350 °C zersetzt. In Kombination mit dem bereits bekannten Phosphonat und einer Gesamtbeladung von 10 % konnte jedoch lediglich eine V-2 Klassifizierung erhalten werden. Demnach wirkt sich, in PP, die erhöhte Zersetzungstemperatur des Oxyimids negativ auf die Leistung des Systems aus.

Abschließend wurden die gewonnenen Erkenntnisse dazu genutzt, um einen neuen Radikalgenerator zu gestalten. Dieser sollte einen Schmelzpunkt unterhalb der Verarbeitungstemperatur haben und gleichzeitig für die Einarbeitung ausreichend thermisch stabil sein. Das Sulfonsäureimid 1H isoindol-1,3(2H)-dion,2[[4-methylphenyl)sulfonyl]oxy] (OS-1) erfüllt mit einem Schmelzpunkt von 170 °C und einer thermischen Stabilität bis 240 °C diese Anforderungen, bei einer gleichzeitig ausreichend niedrigen Zersetzungstemperatur.

Dieses Sulfonsäureimid zeigte sich in Verbindung mit dem zuvor verwendeten Phosphonat als besonders wirkungsvoll. Es erreichte mit einer Gesamtbeladung von 5,5 % in PP und 7 % in LDPE die V-0 Klassifizierung. Mit dem Anheben der Gesamtbeladung in PP um 0,5 % sank die maximale Temperatur des Prüfkörpers während der Brandprüfung um 20 °C.

Auch in Kombination mit dem Phosphinat und Phosphatester genügte eine Gesamtbeladung von 10 %, um die V-0 Klassifizierung zu erzielen. Keines der getesteten Oxyimide konnte vergleichbare Ergebnisse liefern. In Dünnschichtanwendungen bestanden bereits 0,5 % bzw. 1,0 % des Sulfonsäureimids den B2 Test.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse der Versuche mit den oben genannten Oxyimiden sprach vieles, wie das Abtropfverhalten, die Ergebnisse der Py-GC/MS und GPC, für eine flammhemmende Wirkung auf Basis eines radikalischen Abbaumechanismus. Bei Betrachtung der Temperatur während des Brandes hatte sich gezeigt, dass das System eine niedrigere Brandtemperatur hat als gasphasenaktive Flammschutzsysteme. Auch in den GPC Untersuchungen sind entsprechende Unterschiede zum gasphasenaktiven System sichtbar. Durch die Veränderung des Schmelzpunktes des Oxyimid-Radikalgenerators verbesserte sich dessen Leistung teilweise. Durch die Änderung der Oxyimid- in eine Sulfonsäureimidgruppe, und damit zu einer niedrigeren Zersetzungstemperatur, konnte die Effizienz weiter gesteigert werden.

Abschließend betrachtet liefert diese Arbeit, wie in der Zielsetzung unter 4.1 beschrieben, Erkenntnisse über mechanistische Abläufe unter thermischer Belastung, sowie sehr gute Ergebnisse bei der Flammschutzprüfung bei sehr niedriger Beladung. Dennoch, oder gerade deshalb, hat dieses Thema weiterführendes Potenzial für einen effizienten halogenfreien Flammschutz.

Auch im Bezug zur Matrix gibt es weitere Möglichkeiten für Verbesserungen des Radikalgenerators. Da sich diese Arbeit auf Polyolefine beschränkt hat, sind Wirkung und Leistungsfähigkeit der Radikalgeneratoren in anderen Polymerklassen von weiterführendem Interesse. Hierfür könnten sich Radikalbildner mit auf das Matrixmaterial angepassten Zerfallstemperaturen eignen.

Auch die Prüfung weiterer Synergisten ist eine Option für Verbesserungen, es konnten z.B. erste positive Ergebnisse mit DOPO-Derivaten beobachtet werden.

Ein ebenfalls interessanter Ansatz wäre die Darstellung eines Moleküls, das sowohl die radikalbildende Funktion als auch die Phosphorkomponente enthält und so ohne einen weiteren Synergisten eine gute Wirkung liefern könnte.

7. Experimentaltteil

7.1. Material

Die für diese Arbeit verwendeten Polymere sind in Tabelle 44 aufgeführt.

Tabelle 44: Verwendete Polymere

Polymer	Name	Hersteller	MFR/MVR	Dichte
PP	Inspire 153	Braskem S.A.	2,3 g /10 min (230 °C; 2,16 kg)	0,900 g/cm ³
PP	BE170 CF	Borealis AG	13 g/10 min (230 °C; 2,16 kg)	905 kg/m ³
PP	C7070	Braskem S.A.	35 g/10 min (230 °C; 2,16 kg)	0,900 g/cm ³
PP	PP 525 P	Saudi Basic Industrie Corporation	3 g/10 min (230 °C; 2,16 kg)	905 kg/m ³
PP	Moplen HP 500N	Lyondellbasell Industries	12 g/ 10 min (230 °C; 2,16 kg)	0,90 g/cm ³
PP	PP 576P	Saudi Basic Industrie Corporation	19 g/10 min (230 °C; 2,16 kg)	905 kg/m ³
HDPE	HTA 108	Exxon Mobile Corporation	0,70 g /10 min (190 °C; 2,16 kg)	0,961 g/cm ³
LDPE	LD 185	Exxon Mobile Corporation	2,0 g/10 min (190 °C; 2,16 kg)	0,923 g/cm ³
LLDPE	LL1001XV	Exxon Mobile Corporation	1,0 g/10 min (190 °C; 2,16 kg)	0,918 g/cm ³
mPE	2018HA	Exxon Mobile Corporation	2,0 g/10 min (190 °C; 2,16 kg)	0,918 g/cm ³
TPU	Elastollan 1185 A	BASF SE		1,12 g/cm ³
ABS	Terluran GP-22	Ineos Styrolution Group GmbH	16 cm ³ /10 min (220 °C; 10 kg)	1040 kg/m ³

Als Standardpolymer für diese Arbeit wird das schlagzähmodifizierte Polypropylen Inspire 153 der Firma Braskem mit einer Schmelze-Messefließrate von 2,3 g/10 min eingesetzt.

Die verwendeten kommerziellen Additive und Chemikalien sind in Tabelle 45 aufgeführt.

Tabelle 45: Tabelle der verwendeten Chemikalien und Substanzen.

Substanz	Herstellerbezeichnung (Hersteller)	CAS-Nr.
Aluminiumhydroxid	Apyral 40 CD (Nabaltec AG)	21645-51-2
Magnesiumhydroxid	Magnifin H 10 (Martinswerke GmbH)	1309-42-8
Böhmit	Actilox 200 SM (Nabaltec AG)	1318-23-6
Aluminumhypophosphit	FR 005 (Qinigdao Fusilin Chemical Science)	7784-22-7

	&Technology Co., LTD)	
Natriumhypophosphit	Bruggolen H 10 (Brüggemann GmbH & Co. KG)	7681-53-0
Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylenbisphosphat	PX-200 (Daihachi Chemical Industry Co., LTD)	139189-30-3
4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphate)	PX-202 (Daihachi Chemical Industry Co., LTD)	147263-99-8
Aluminumhypophosphit / Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylenbisphosphat	Phoslite B 85 AX (Italmatch Chemicals Group)	-
2,4,8,10-Tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan, 3,9-dimethyl-, 3,9-dioxide	Aflammit PCO 900 / PCO 910 (Thor GmbH)	3001-98-7
Poly[oxy(phenylphosphinylidene)oxy-1,4-phenylensulfonyl-1,4-phenylen]	PSPPP (Qinigdao Fusilin Chemical Science &Technology Co., LTD)	35398-70-0
Polyphosphazen (4,4'-Sulfonylbisphenol, polymer mit Ammoniumchlorid, Pentachlorphosphoran und Phenol) Phenoxyphosphazen	SPB-100 (Otsuka Chemical Co., LTD)	260408-02-4
N-Hydroxyphthalimid	VWR International	524-38-9
trockenes Pyridin	VWR International	110-86-1
Aceton	VWR International	67-64-1
Salzsäure	VWR International	7647-01-0
Isophthalsäuredichlorid	VWR International	99-63-8
Trimesoyltrichlorid	Sigma-Aldrich Corporation	4422-95-1
para-Toluolsulfonsäurechlorid	Sigma-Aldrich Corporation	98-59-9
Dichlormethan	VWR International	75-09-2
Kaliumcarbonat	Sigma-Aldrich Corporation	584-08-7
Hydroxylaminhydrochlorid	Sigma-Aldrich Corporation	5470-11-1
Bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxyldianhydrid	Sigma-Aldrich Corporation	1719-83-1
Benzoylsäurechlorid	Sigma-Aldrich Corporation	98-88-4
O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester	FR-300 (Songwon)	59156-73-9
Polytetrafluorethylen	Herolub P Heroflon S.p.A.	9002-84-0
Talk	(Luzenak 1445) Imerys S.A.	14807-96-6

7.2. Herstellung der Compounds

Alle Compounds dieser Arbeit werden mit einem Extruder Process 11 der Firma Thermo Scientific hergestellt. Es handelt sich dabei um einen gleichläufigen Doppelschneckenextruder mit einem

Durchmesser von 11 mm und einem Längen/Durchmesser-Verhältnis (L/D) von 40. Die Extruderschnecken sind modular aufgebaut (siehe Abbildung 116) und an die Anforderungen des Compoundierens angepasst.

Die Einarbeitung erfolgt bei einer Geschwindigkeit von 150 Umdrehungen pro Minute. Alle Compounds werden, soweit nicht anders beschrieben, bei 190 °C eingearbeitet. Für den Einzugsbereich wird eine Temperatur von 170 °C gewählt und für die darauffolgende Heizzone werden 180 °C und anschließend bis hin zur Düse 190 °C festgelegt.

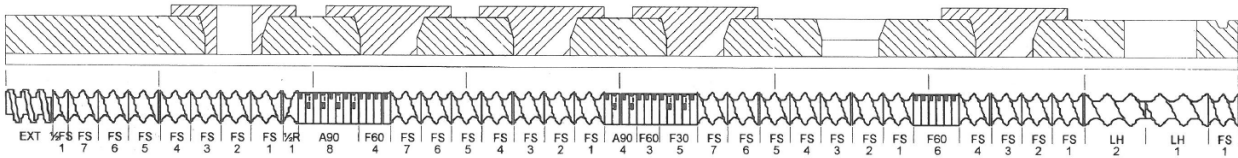


Abbildung 116: Schneckenkonfiguration des Process 11 Doppelschneckenextruders.

Die Schmelze wird nach dem Austritt aus der Düse durch ein Wasserbad geführt, unter einem Stickstoffstrom getrocknet und in einen Granulator geführt und zerkleinert.

Bei der Herstellung der Compounds wird vermahlenes Granulat verwendet. Dieses wird zusammen mit den Additiven eingewogen und miteinander vermengt.

7.3. Herstellung der Prüfkörper

Es werden zwei unterschiedliche Verfahren zur Prüfkörperherstellung verwendet. Um die Vergleichbarkeit der Methoden zu beurteilen, werden identische Compounds mit beiden Methoden hergestellt und geprüft. Hierbei werden keine Unterschiede in den Ergebnissen festgestellt, demnach sind die Ergebnisse der Prüfkörper aus beiden formgebenden Verfahren miteinander vergleichbar.

7.3.1. Herstellung der Prüfkörper mittels hydraulischer Presse

Hierbei werden 2,7 g Granulat in Formen mit den Maßen von 125 x 13 x 1,6 mm gegeben. Das Granulat wird bei einer Temperatur von 220 °C und einem Druck von 0,5 Tonnen für eine Minute aufgeschmolzen und anschließend bei einem Druck von 2 Tonnen für 2 Minuten gepresst. Anschließend werden die Prüfkörper unter dem Druck von 2 Tonnen auf 60 °C abgekühlt und dann der Form entnommen.

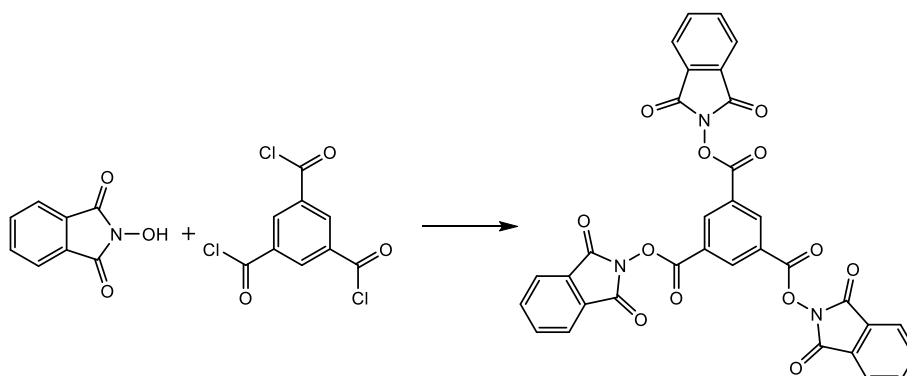
Für die Herstellung der Folien wurde Granulat gleichmäßig zwischen zwei Messingplatten mit Trennfolie gegeben und unter identischen Bedingungen wie die UL 94 Prüfkörper gepresst.

7.3.2. Herstellung der Prüfkörper mittels Spritzgussverfahren

Ein Teil der Prüfkörper wurde mit Hilfe einer Kolbenspritzgussmaschine der Firma Babyplast Christmann des Typs 6/10 P hergestellt. Es handelt sich dabei um Prüfkörper mit den Maßen 125 x 13 x 1,6 mm, die der Anforderung der UL 94 (DIN EN 60695-11-10) entsprechen. Plastifiziereinheit, Umlenkkopf und Düse haben dabei eine Temperatur von 210 °C. Das Werkzeug wird auf 60 °C temperiert. Je nach Viskosität der Polymerschmelze variiert der Einspritzdruck zwischen 30, 40 und 60 bar. Die Kühlzeit beträgt 25 Sekunden.

7.4. Synthesevorschriften

7.4.1. Darstellung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300)



Schema 23: Darstellung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR300).

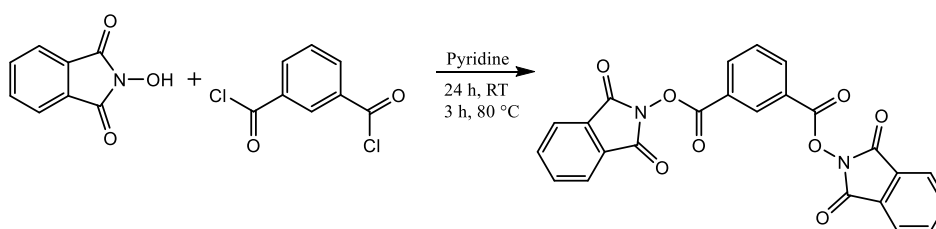
Es werden 100 g (613 mmol; 3,05 Äq.) N-Hydroxyphthalimid unter Schutzgasatmosphäre in 1600 mL abs. Aceton gegeben und auf 70°C erhitzt. Zu dieser Suspension werden 71 mL (884 mmol; 4,4 Äq.) trockenes Pyridin gegeben. Die entstandene Lösung wird auf 5°C abgekühlt. Unter Rühren wird eine Lösung von 35,9 mL (201 mmol; 1 Äq) Trimesoyltrichlorid in 40 mL abs. Aceton zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Mischung für 1 h bei 5°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Der dabei ausfallende, weiße Feststoff wird abfiltriert und mit 5%iger Salzsäure und Wasser gewaschen.

Es entstehen 117 g des Produktes (Umsatz 90%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 300MHz) $\delta[\text{ppm}] = 8,04$ (m, 12H, CH); 9,10 (s, 3H, CH)

7.4.2. Darstellung von O,O' Isophthaloyl-bis-N,N' phthalimidester (FR 301)



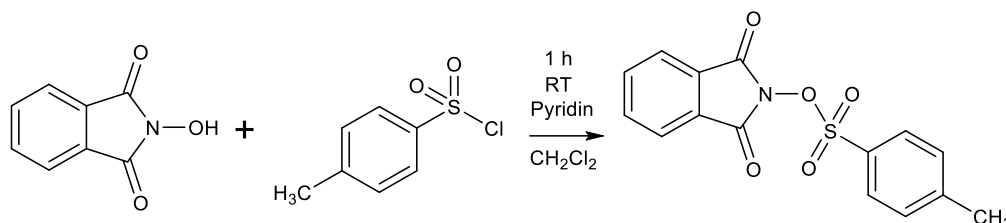
Schema 24: Darstellung O,O' Isophthaloyl-bis-N, N' phthalimidester (FR 301).

11,15 g (56 mmol, 1 Äq) Isophthalsäuredichlorid werden in 200 mL trockenem Pyridin unter Schutzgasatmosphäre suspendiert. Eine Lösung aus 26,15 g N-Hydroxyphthalimid (160 mmol, 3 Äq) und 150 mL trockenem Pyridin werden unter Rühren dazugegeben. Die Lösung wird für 24 h bei Raumtemperatur und anschließend für 3 h bei 80° C gerührt. Der hellgelbe Feststoff wird abfiltriert und mit 5%iger Salzsäure sowie mit Wasser gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation in Aceton.

Es werden 25,848 g eines hellgelben Feststoffes erhalten. (77 % Umsatz).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 300 MHz) $\delta[\text{ppm}]$: 8,02 (m, 9H, CH); 8,64 (d, 2H, CH); 8,79 (s, 1H, CH)

7.4.3. Darstellung von N-tosyloxyphthalimid (OS-1)

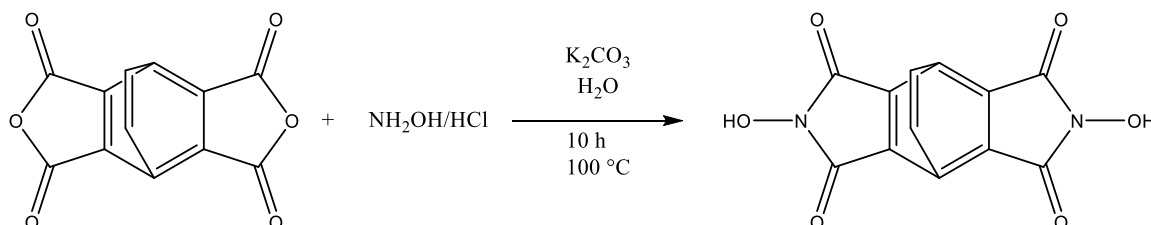


Schema 25: Darstellung von N-tosyloxyphthalimid (OS-1).^[155]

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 16,028 g N-Hydroxyphthalimid (98,25 mmol), 20,576 g para-Toluolsulfonsäurechlorid (107,9 mmol) und 320 mL Dichlormethan vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre werden 16 mL Pyridin dazugegeben. Die Suspension wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Reaktion wird die Lösung dreimal mit Wasser (150 mL) ausgeschüttelt und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Hierbei fällt ein gelber Feststoff aus. Das Produkt wird mit Wasser in einem Filter gewaschen. Es werden 29,768 g (98,1 mmol, 99,8%) des Produktes erhalten (Umsatz 99,8 %).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 2,43 (s, 3H), 7,32-7,35 (d, 2H), 7,71-7,81 (m, 4H), 7,87-7,90 (m, 2H)

7.4.4. Darstellung von N,N'-Dihydroxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid (BCDI)

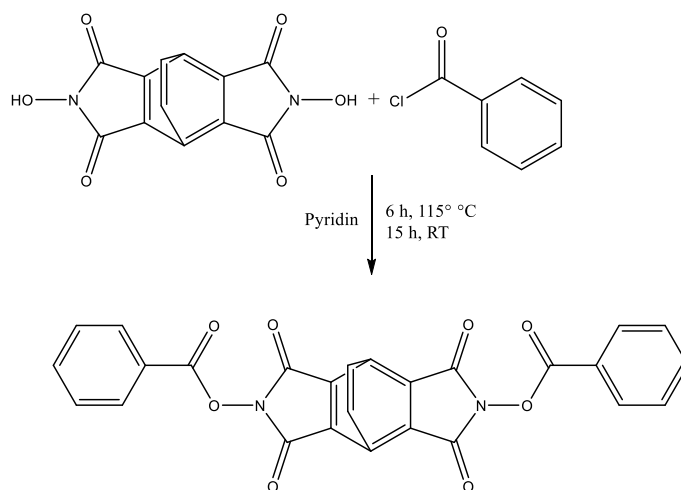


Schema 26: Darstellung von N,N'-Dihydroxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid(BCDI).^[1]

Es werden 0,67 g Kaliumcarbonat (5 mmol) in einen Kolben mit Rückflusskühler gegeben und in 36 mL Wasser gelöst. Anschließend werden 1,74 g Hydroxylaminhydrochlorid (25 mmol) zugegeben. Nachdem beide Komponenten in Lösung sind, werden 3 g Bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxyldianhydrid (12,5 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf ca. 95 °C erhitzt. Zunächst entsteht eine klare Lösung aus der nach und nach das Produkt, in Form eines weißen Feststoffes, ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 100 °C getrocknet. (Umsatz 75 %)

¹H-NMR (DMSO, 300 MHz) δ[ppm]= 3,16 (s, 4H, CH), 3,35 (s, 2H, CH), 6,08 (t, 2H, CH), 10,75 (s, 2H, OH)

7.4.5. Darstellung von 1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihydro-4,8-ethenopyrrolo[3,4-f]isoindole-2,6(1H,3H)-diyl dibenzoat (BCDIE)



Schema 27: Darstellung von 1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihydro-4,8-ethenopyrrolo[3,4-f]isoindole-2,6(1H,3H)-diyl dibenzoat (BCDIE).

2 g BCDI werden unter trockenen Bedingungen in ca. 100 mL trockenem Pyridin gelöst. Im Anschluss werden 3,4009 g (0,0242 mol; 2,7876 mL) Benzoylsäurechlorid hinzugegeben. Die Reaktion wird für sechs Stunden zum Sieden erhitzt und anschließend für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt das weiße Rohprodukt aus. Das Rohprodukt wird abfiltriert und mit 5%iger HCl und anschließend mit Wasser gewaschen.

Das Produkt kann durch Lösen in Aceton und anschließendem Ausfällen mit Wasser aufgereinigt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 300 MHz) $\delta[\text{ppm}]$ = 3,32 (s, 4H, CH), 3,55 (s, 2H, CH), 6,32 (s, 2H, CH), 7,66 (t, 4H, CH), 7,85 (t, 2H, CH), 8,08 (d, 4H, CH)

7.5. Analytische Methoden

7.5.1. Thermogravimetrische Analyse

Die thermische Beständigkeit der Proben wird mit Hilfe der TGA Q 5000 der Firma TA Instruments bestimmt. Die Messungen erfolgten unter Stickstoff mit einem Volumenstrom von 40 mL/min. Die Probe wird mit einer Temperaturrampe von 10 °K/min von 35 °C auf 700 °C erhitzt. Zur Messung werden 15 mg in einem Keramiktiegel eingewogen. Die Gerätebedienung erfolgt mittels Herstellersoftware zur Q Serie (Version 2.3). Die Auswertung erfolgt mit der Software Universal Analysis 2000 (Version 4.2E) des Hersteller TA Instruments.

7.5.2. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgt mit einem Brucker Ultrashield 300. Die Proben werden in DMSO- d_6 gelöst. Die Auswertung erfolgt mit der Software MestReNova Version 11.0.3. Die chemische Verschiebung wird hierbei in ppm angegeben.

7.5.3. Simultane thermogravimetrische Analyse und dynamische Differenzkalorimetrie (TGA/DSC)

Die Bestimmung der thermischen Stabilität, des Schmelz- und Reaktionsverhaltens beim Aufheizen der Probe erfolgt mit Hilfe einer TGA/DSC 1 der Firma Mettler Toledo. Die Auswertung erfolgt mit der StarE Evolution Software. Zur Messung werden jeweils etwa 10 mg der zu messenden Substanz eingesetzt und von 35 °C bis mindestens 600 °C erhitzt. Die Ergebnisse werden auf die Masse normiert. Es wird mit einer Heizrate von 10 °/min und einem 50 mL Stickstoffgegenstrom gemessen.

7.5.4. Vertikalbrennprüfung nach UL 94 (DIN EN 60695-11-10)

Die Prüfung erfolgt in der Prüfkammer UL 94 Test Device der Firma Wazau. Hierfür wird ein Probekörper mit den Maßen 125 x 13 x 15 mm vertikal in der dafür vorgesehenen Halterung eingespannt. Unter dem Probekörper wird im Abstand von 30 cm Baumwollwatte platziert. Die Beflammung erfolgt mittels einer genormten 50-W-Flamme am unteren Ende des Probekörpers. Der Brenner wird dabei in einem Abstand von einem Zentimeter vom unteren Ende des Prüfkörpers und in einem Winkel von 20° an diesen herangeführt. Die Neigung des Brenners soll verhindern, dass Polymerschmelze während der Beflammung in den Brenner tropft. Der Probekörper wird 10 s beflammt und im Anschluss die Nachbrenndauer [t1] gemessen. Verlischt der Probekörper, wird er ein weiteres Mal für 10 s beflammt mit anschließender Messung der Nachbrenndauer [t2]. Während der gesamten Prüfung wird das Abtropfverhalten beobachtet und dokumentiert. Ebenso wird notiert, ob die Baumwollwatte entzündet wird.

Die Klassifizierung der Brandproben erfolgt nach den in Tabelle 46 aufgeführten Kriterien.

Tabelle 46: Klassifizierungskriterien der UL 94 Vertikalbrennprüfung.

Kriterien	Kategorien		
	V-0	V-1	V-2
Nachbrenndauer des Prüflings (mit Flamme t1 und t2)	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Gesamtbrenndauer mit Flamme tf eines Satzes (5 Probekörper) mit beliebiger Vorbehandlung	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Nachbrenndauer, mit Flamme, des Prüflings inkl. Nachglimmdauer nach der zweiten Beflammung (t1 und t2)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Prüfling brennt oder glimmt bis zur Halterung nach	Nein	Nein	Nein
Baumwollwatte wurde entzündet	Nein	Nein	Ja

7.5.5. Prüfung nach DIN 4102-B2

Die Prüfung erfolgt in der Prüfkammer UL 94 Test Device der Firma Wazau. Dafür wird ein Testkörper, in Form einer Folie, mit den Maßen von 90 x 190 mm in einen Rahmen eingespannt und senkrecht in der Prüfkammer angebracht. Vor der Beflammung wird die Folie in einer Höhe von 150 mm markiert. Mit einem Abstand von 85 mm befindet sich unterhalb der Probe ein Drahtkorb mit einem Filterpapier. Der Drahtkorb hat dabei die Maße von 100 x 60 mm (siehe Abbildung 8). Während der Prüfung wird die Folie an der unteren Kante für 15 Sekunden mit einer 50 Watt starken Flamme, in einem Winkel von 45°, beflammt. Die Flamme des Brenners soll dabei eine Höhe von 20 mm haben. Die Zeit von Beginn der Beflammung bis zu dem Moment, wenn die Flamme die Markierung in der Höhe von 150 mm erreicht, wird gemessen. Verlöscht die Probe vor der Markierung oder ist die Zeit von Beginn der Beflammung bis zur Markierung länger als 20 Sekunden gilt die Prüfung nach DIN 4102-B2 als bestanden. Zusätzlich wird die Probe bei dieser Prüfung auf brennendes Abtropfen überprüft. Tropft während der Prüfung brennendes Material innerhalb von 20 Sekunden nach der Beflammung nach unten auf das Filterpapier und brennt dort für mehr als zwei Sekunden oder entzündet das Filterpapier, gilt das geprüfte Material als brennend abtropfend.

7.5.6. Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS)

Die Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie wird mit einem System aus Pyrolysator (Py-2020iD), Autosampler (AS-1020E) und Cryotrap (MJT-1030 Ex) der Firma Frontier Lab durchgeführt. Die Gaschromatographie und Massenspektrometrie wird mit dem Konstrukt QP2010 Plus von Shimadzu durchgeführt. Die verwendete Säule Ultra Alloy 5 der Firma Frontier Lab hat eine Länge von 30 Metern, einen Innendurchmesser von 0,25 mm und eine Beschichtung von Polyphenylmethylsiloxan. Bei dem verwendeten Trägergas handelt es sich um Helium. 300 µg der Probe werden bei einer Temperatur von 320 °C injiziert. Die Pyrolysetemperatur beträgt 550 °C bzw. 650 °C, bei einer Pyrolysezeit von 5 Minuten. Die Auswertung erfolgt mit der Software GCMSsolution (Version 2.70).

7.5.7. Größenausschlusschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molmassen wird die Hochtemperatur-Größenausschlusschromatographie angewandt. Dafür wird der Hochtemperaturchromatograph PL 220 der Firma Polymer Laboratories verwendet. Dafür werden jeweils 2 mg des Materials eingewogen und in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 150 °C gelöst. Das Injektionsvolumen beträgt dabei 200 µL und die Flussrate 1 ml/min. Die stationäre Phase sind dabei Plgel Olexis-Säulen, die mit engverteilten Polystyrolstandards der Firma Polymer Standards Services kalibriert sind. Die Steuerung und Auswertung der Messungen erfolgt mit der Software WinGPC unity des Geräteherstellers. Alle Proben sind vollständig gelöst und werden doppelt bestimmt. Alle Additive werden ebenfalls bestimmt. Sie können nicht detektiert werden und beeinflussen die Messung daher nicht.

7.5.8. Infrarot-Wärmebildkamera

Die Messungen erfolgen mit der Infrarotkamera PI 400 der Firma Optris. Bei dem Detektor handelt es sich um einen ungekühlten FPA (Focal Plane Arrays). Die optische Auflösung beträgt 382 x 288 Pixel mit einer Kalibration für den Temperaturbereich von 150 °C -900 °C.

8. Anhang

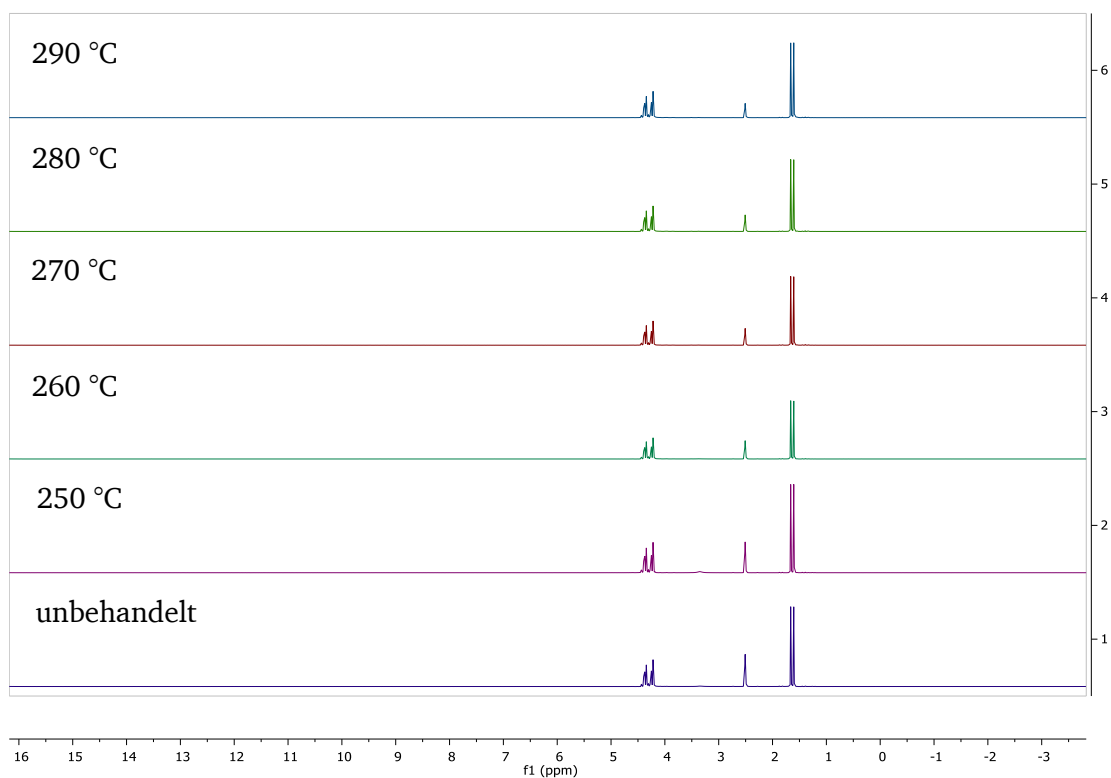


Abbildung 117: ^1H -NMR-Spektren von PCO 900 nach dreiminütigem Tempern bei Temperaturen zwischen 250 °C und 290 °C, gemessen in DMSO bei 300 MHz.

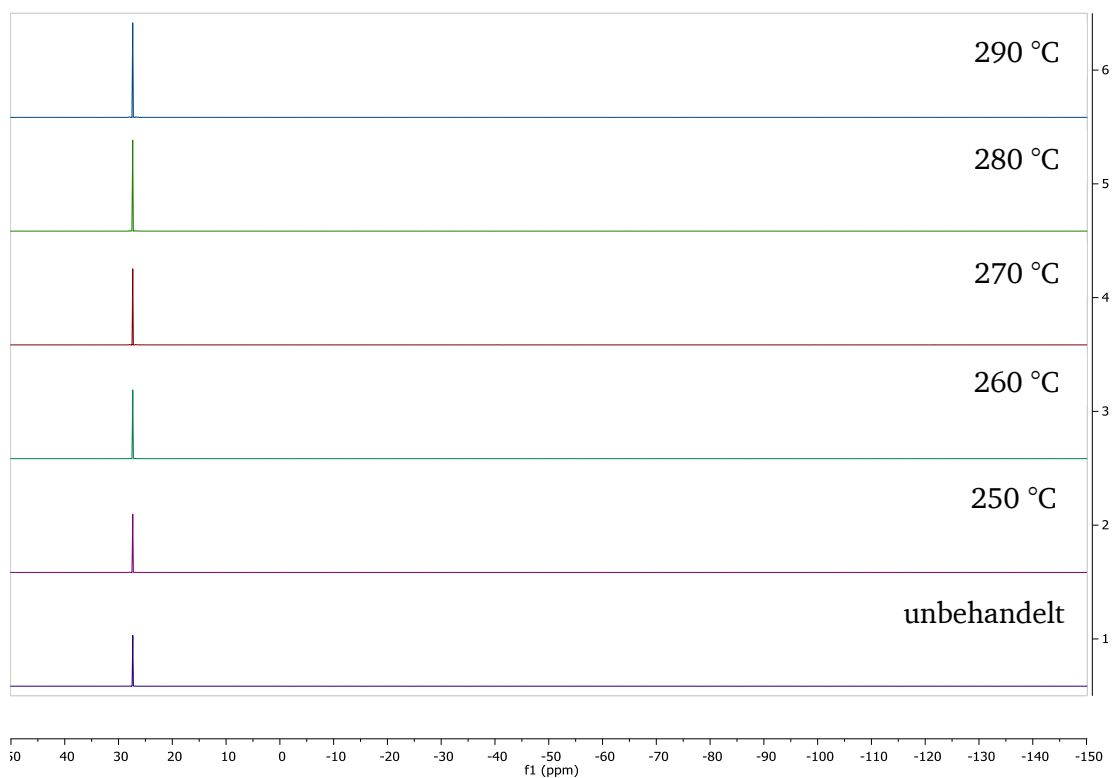


Abbildung 118: ^{31}P -NMR-Spektrum von PCO 900, unbehandelt und nach dreiminütigem Tempern bei 250; 260; 270; 280 und 290 °C bei 300 MHz.

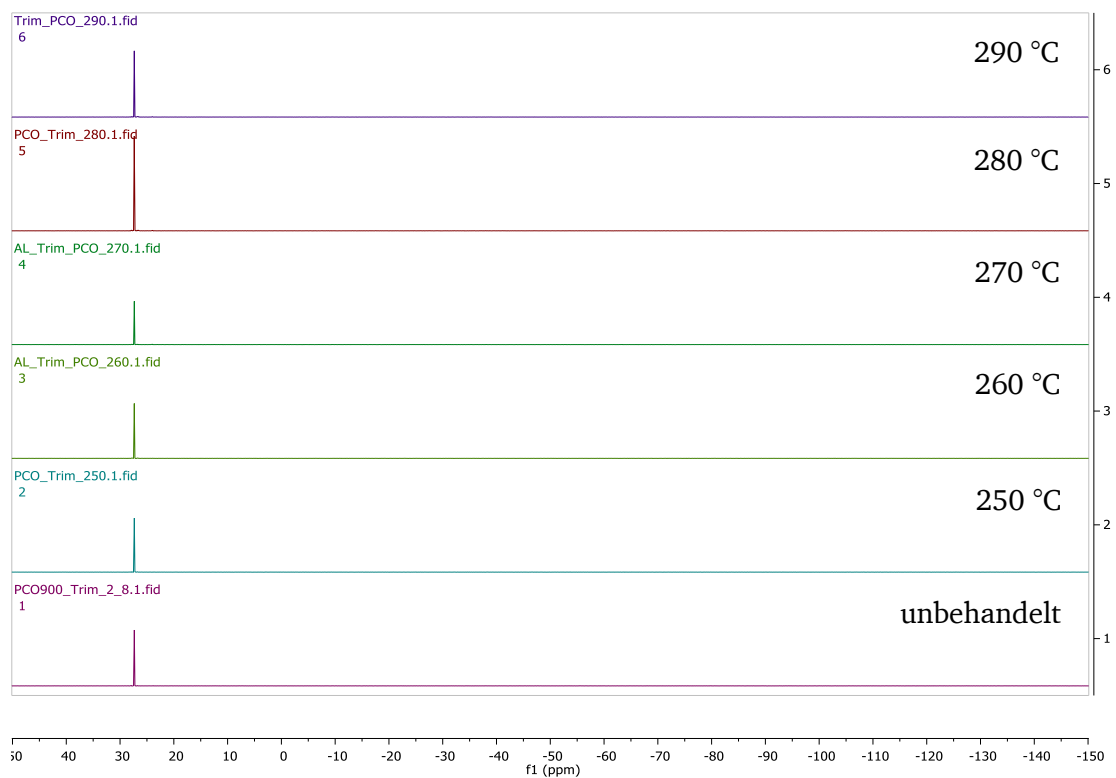
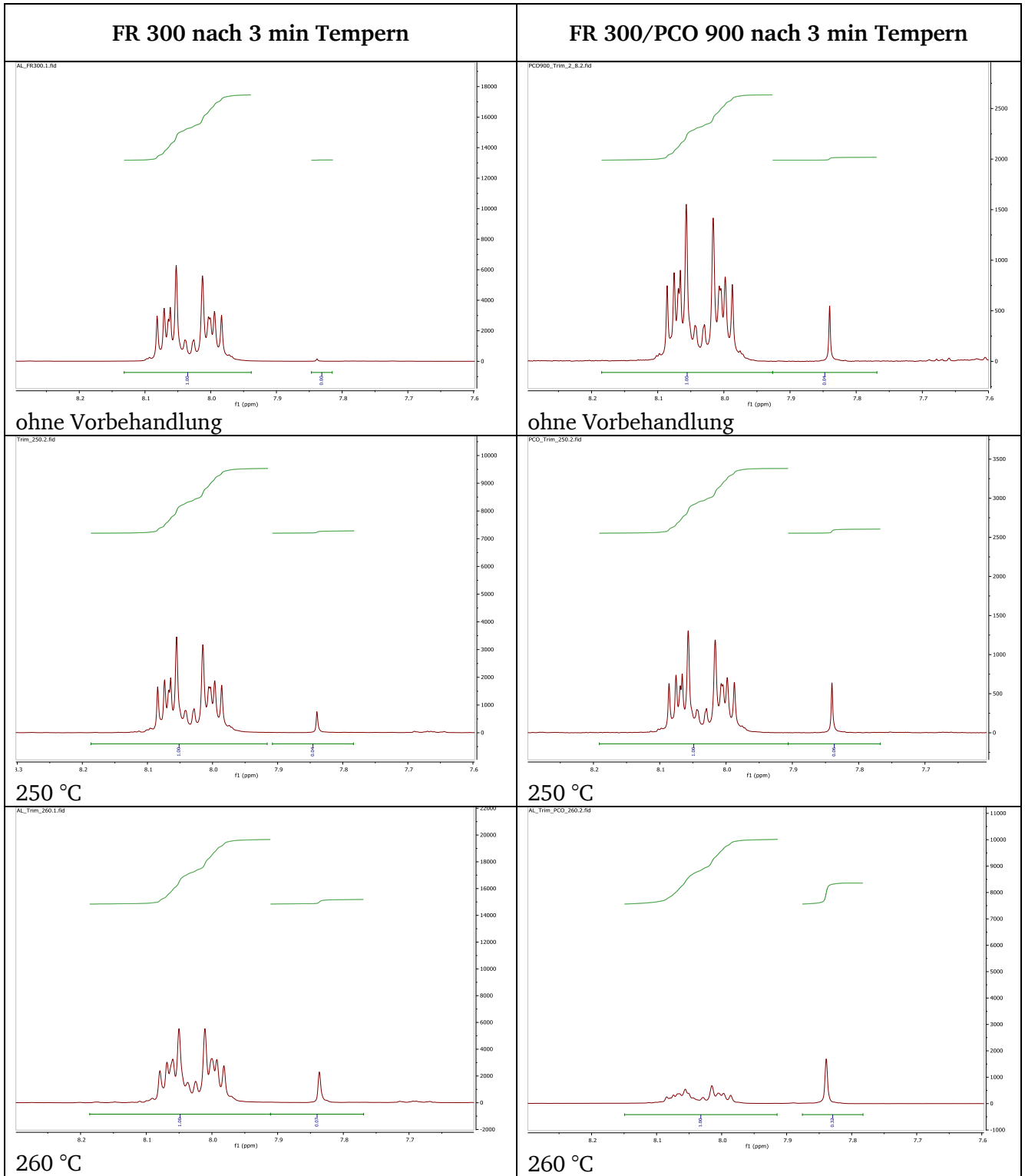


Abbildung 119: ^{31}P -NMR-Spektren einer Mischung von FR 300 und PCO 900 in einem Verhältnis 2:8 im unbehandelten Zustand und nach dreiminütigem Tempern bei 300 MHz.



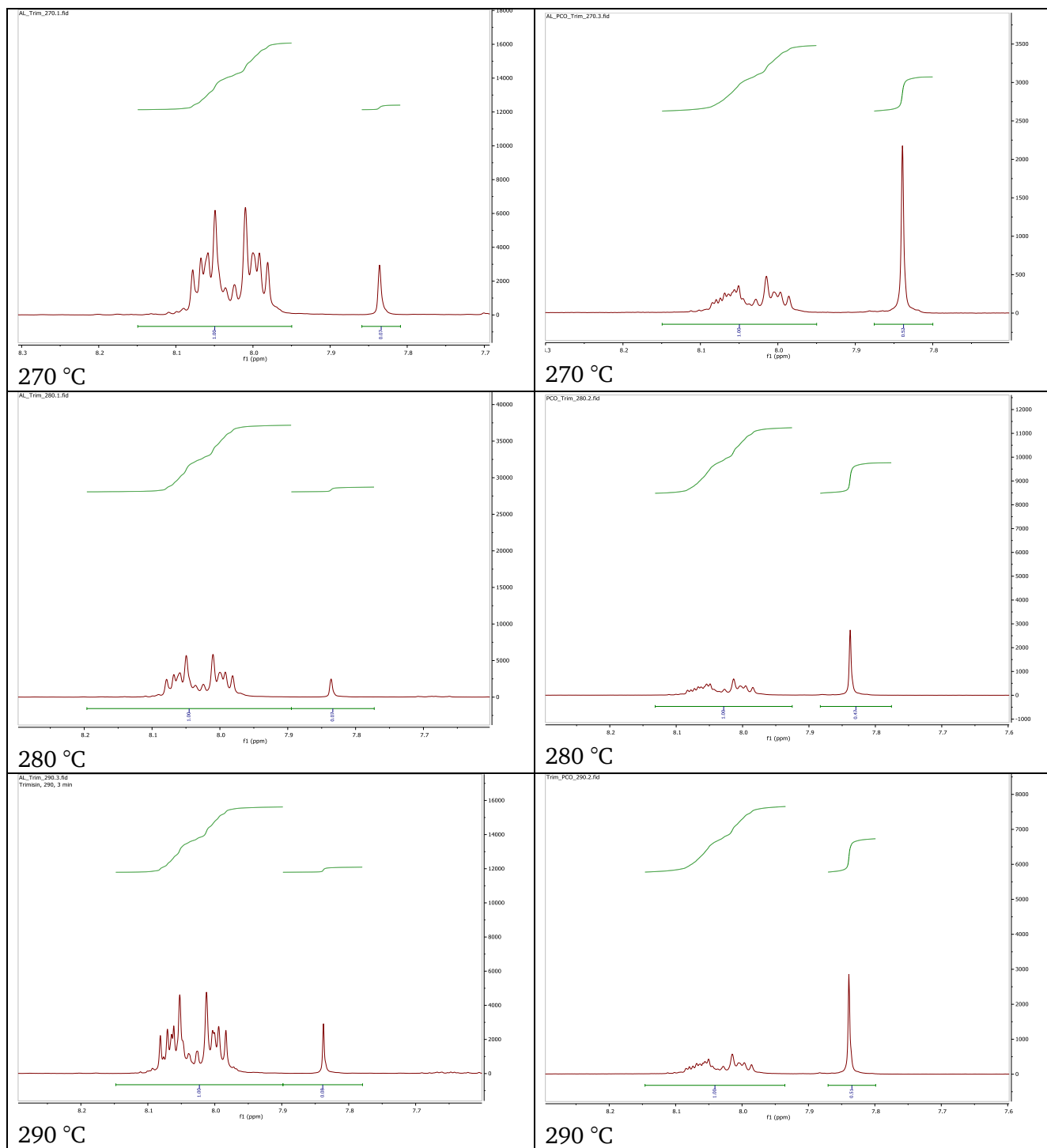


Abbildung 120: ^1H -NMR-Spektren der unbehandelten sowie dreiminütig getemperten Proben von FR 300 sowie der Mischung aus FR 300 und PCO 900 im Verhältnis 2:8 bei 300 MHz.

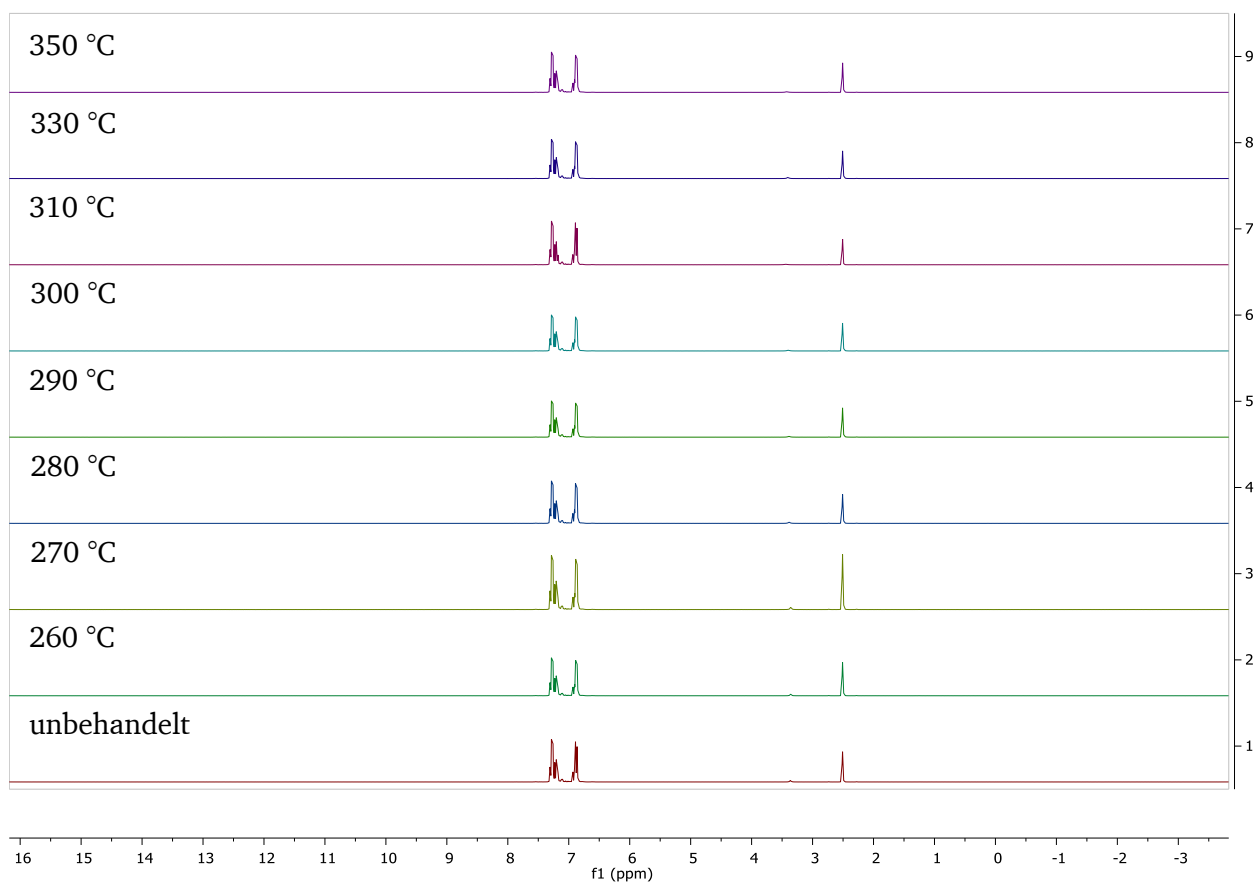


Abbildung 121: ^1H -NMR-Spektren von SPB-100 nach 3 minütigem Tempern zwischen 260 °C und 350 °C bei 300 MHz.

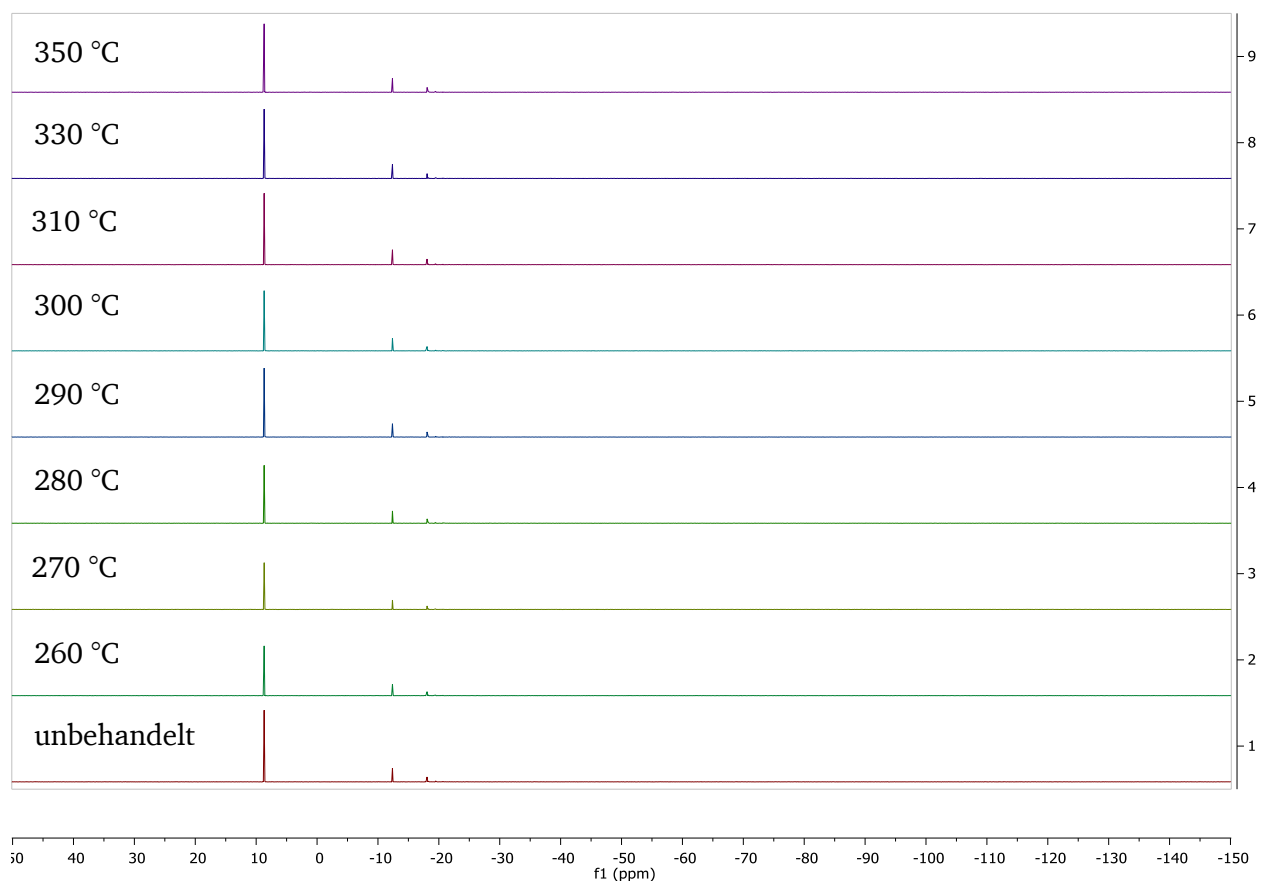
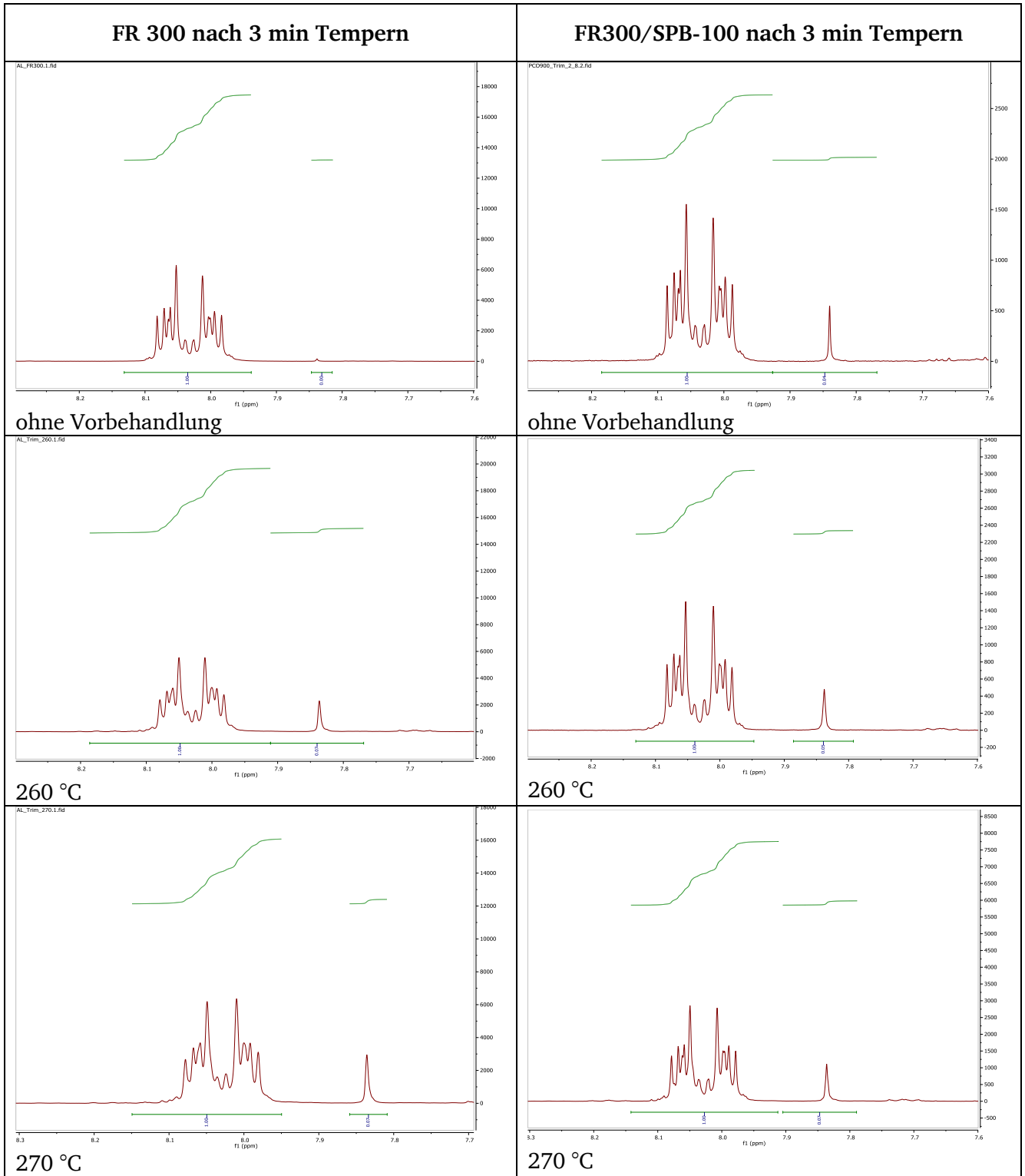
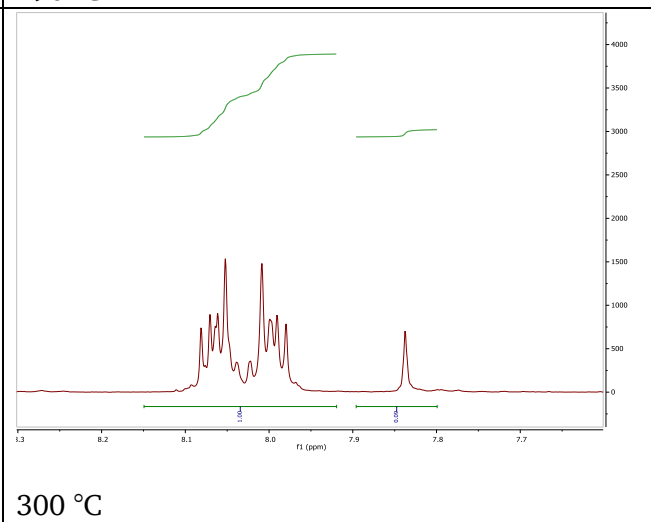
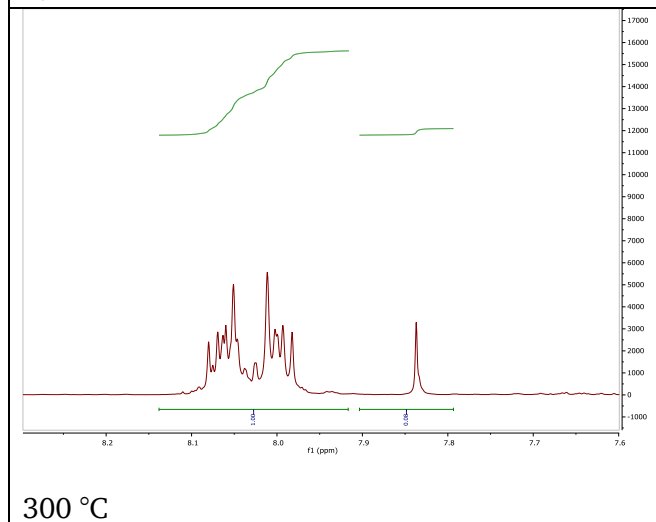
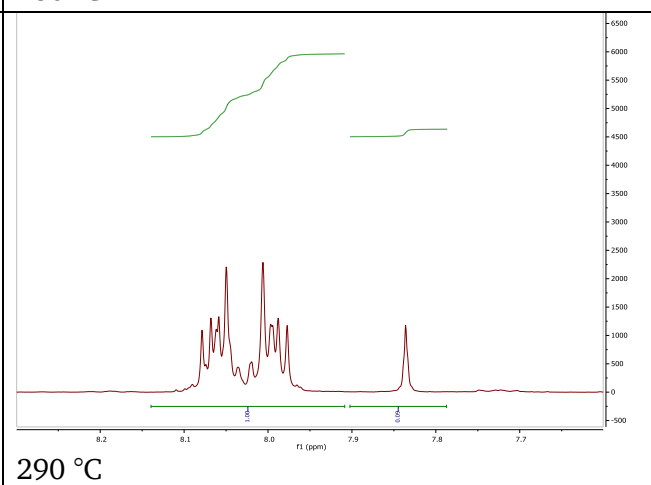
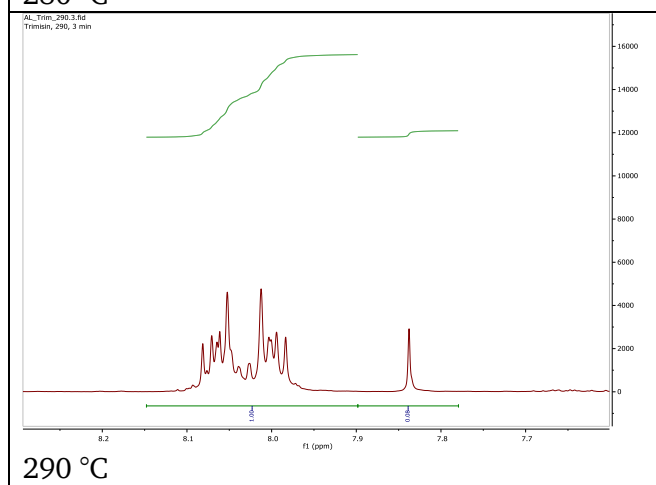
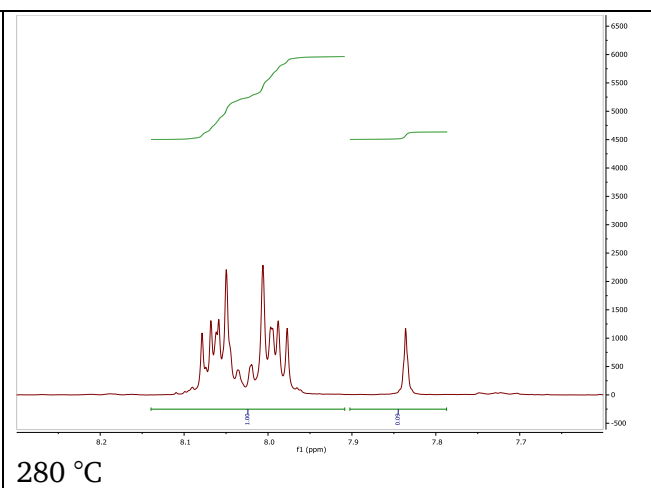
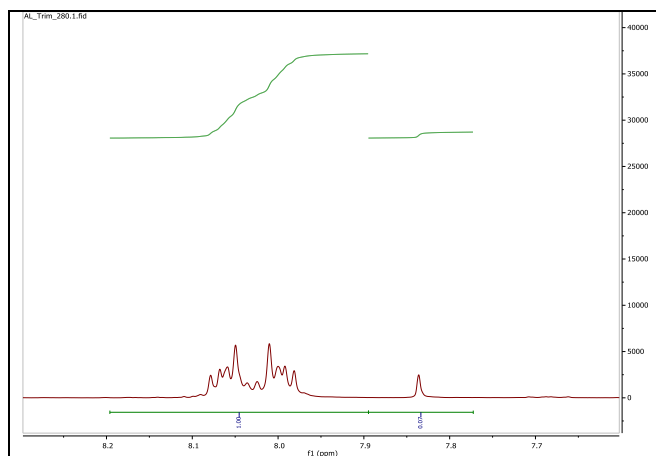


Abbildung 122: ^{31}P -NMR-Spektren von SPB-100 nach 3 minütigem Tempern zwischen 260 °C und 350 °C bei 300 MHz.





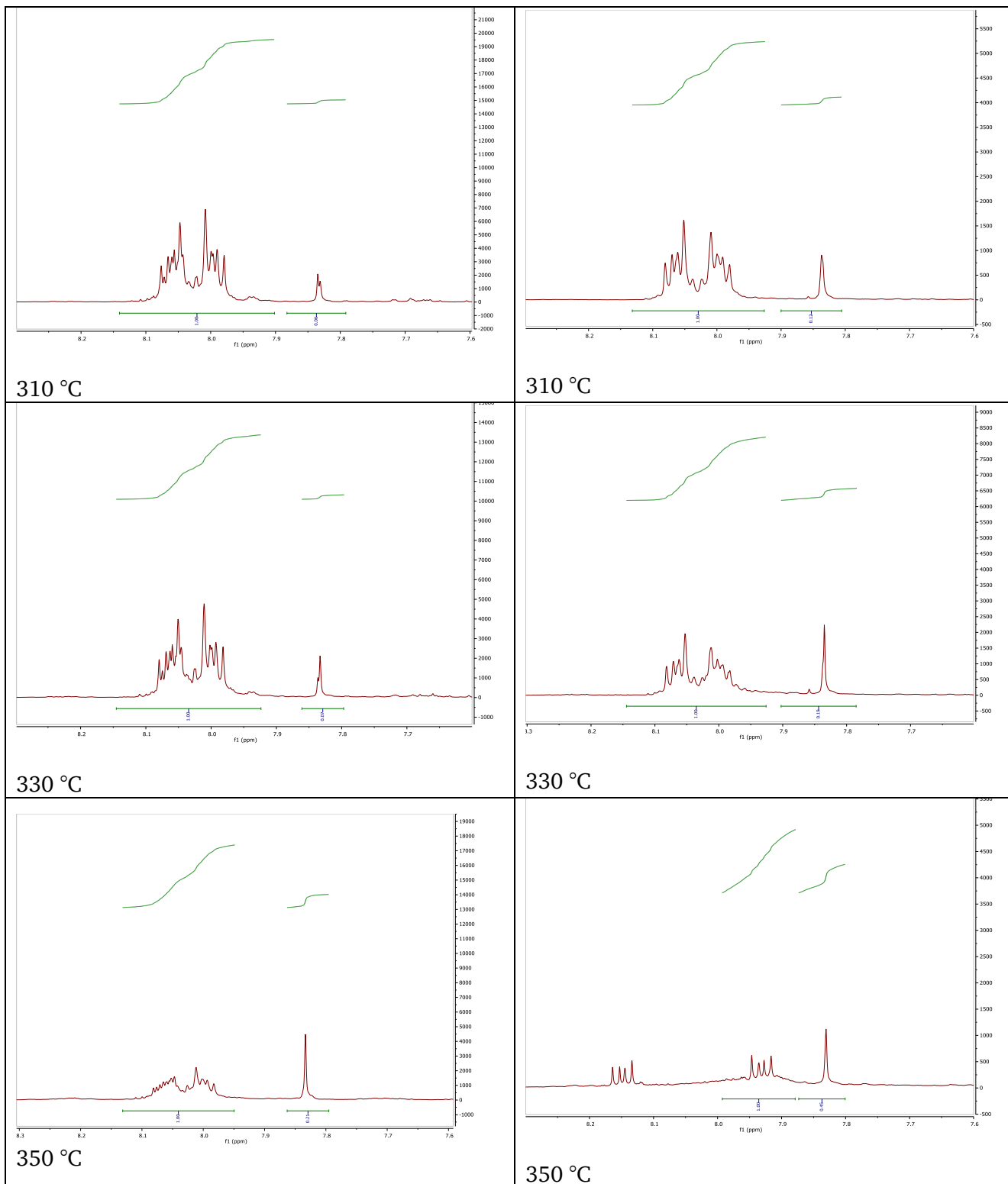


Abbildung 123: ^1H -NMR Spektren der unbehandelten, dreiminütig getemperten Proben von FR 300 sowie der Mischung aus FR 300 und SPB-100 im Verhältnis 5:10.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bromhaltige Flammschutzmittel. (I) Decabromdiphenylether, (II) Decabromdiphenylethan, (III) Ethylen(bistetra-bromphthalimid), (IV) Poly(pentabrombenzyl)acrylat, (V) Tris(tribromneopentyl)phosphat, (VI) Tetrabrombisphenol A bis (2,3-dibrompropyl ether).	12
Abbildung 2: Infrarotstrahlen im Bereich zwischen 780 nm und 1 mm. ^[138]	19
Abbildung 3: Emissionsvermögen schwarzer Körper (schwarz), grauer Körper (rot) und selektiver Strahler (blau). ^[138]	19
Abbildung 4: Strahlungsdichte schwarzer Körper, in Abhängigkeit mit bestimmter Temperatur, in Abhängigkeit zur Wellenlänge. ^[138]	20
Abbildung 5: Skizze des UL-94 Prüfaufbaus. ^[145]	22
Abbildung 6: Maße des Prüfkörpers für eine Vertikalbrennprüfung nach UL 94 (DIN EN 60695-11-10).	23
Abbildung 7: Beispielhafte Darstellung der Ergebnisse einer UL-94 Prüfung.	24
Abbildung 8: Anordnung des Versuchsaufbaus nach der DIN 4102-B2. (1) Aufhängevorrichtung; (2) Rahmen; (3) Probe; (4) Brenner; (5) Drahtkorb mit Filterpapier. ^[146]	25
Abbildung 9: O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR 300).	26
Abbildung 10: Dimethylspiroposphat (PCO 900).	26
Abbildung 11: Ergebnisse der UL 94 Prüfung unterschiedlicher Compounds mit variierenden Konzentrationen an PCO 900 und FR 300.	27
Abbildung 12: TGA Analyse von FR 300 (schwarz), PCO 900 (blau) und einer Mischung von FR300 und PCO 900 (rot) im Verhältnis 2:8.	31
Abbildung 13: TGA Analyse unterschiedlicher Compounds mit unterschiedlicher Beladung an PCO 900 und FR 300. 2 % FR 300 / 5 % PCO 900 (V-2) (grün), 2 % FR 300 / 15 % PCO 900 (V-0) (violett), 2 % FR 300 / 10 % PCO 900 (3 x V-2; 2 x V-0) (rot), 4 % FR 300 / 8 % PCO 900 (3 x V-2; 2 x V-0) (pink).	32
Abbildung 14: Simultane TGA/DSC von FR 300 (blau), PCO 900 (rot) und einer Mischung von FR 300 und PCO 900 im Verhältnis 2:5 (schwarz).	34
Abbildung 15: Ergebnisse der simultanen TGA/DSC Messung der unterschiedlichen Mischungen aus FR 300 und PCO 900. Mit den Zusammensetzungen von 2 % FR 300 und 5 % PCO 900 (schwarz), 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 (rot) sowie 2 % FR 300 und 10 % PCO 900 (blau).	34
Abbildung 16: DSC Ergebnisse der simultanen TGA/DSC der Mischungen 5:2; 10:2; 15:2 von PCO 900 und FR 300.	35
Abbildung 17: ¹ H-NMR von FR 300 in DMSO bei 300 MHz.	37
Abbildung 18: ¹ H-NMR von PCO 900 in DMSO bei 300 MHz.	38
Abbildung 19: ¹ H-NMR der Mischung FR 300 und PCO 900 im Verhältnis 2:8 in DMSO bei 300 MHz.	39
Abbildung 20: ¹ H-NMR-Spektren von FR 300 in unbehandeltem Zustand und nach drei minütigem Tempern bei 250; 260; 270; 280; 290; 300; 310; 330 und 350 °C bei 300 MHz.	40
Abbildung 21: Vergrößerung der ¹ H-NMR-Spektren von FR 300 in unbehandeltem Zustand und nach drei minütigem Tempern bei 250; 260; 270; 280; 290; 300; 310; 330 und 350 °C bei 300 MHz.	41
Abbildung 22: ¹ H-NMR-Spektren einer Mischung von FR 300 und PCO 900 in einem Verhältnis 2:8 im unbehandelten Zustand und nach dreiminütigem Tempern MHz.	42
Abbildung 23: Vergrößerte ¹ H-NMR-Spektren einer Mischung von FR 300 und PCO 900 in einem Verhältnis 2:8 im unbehandelten Zustand und nach dreiminütigem Tempern im Bereich von 7,6 bis 9,6 ppm bei 300 MHz.	42
Abbildung 24: Pyrogramm von PCO 900 bei 550 °C.	44
Abbildung 25: Massenspektrum des Pyrogramms bei einer Retentionszeit von 20,345 – 21,980. Die Signale zwischen 270 und 170 m/z sind fünffach vergrößert.	44
Abbildung 26: Pyrogramm von PCO 900 bei 550 °C (schwarz) und bei 650 °C (pink).	45
Abbildung 27: Pyrogramm von FR 300 bei 550 °C	45

Abbildung 28: Massenspektrum des Signals bei einer Retentionszeit von 1,585 bis 1,645 von FR 300 nach Pyrolyse bei 550 °C.	45
Abbildung 29: Vergleichsmassenspektrum aus der Datenbank von CO ₂ .	46
Abbildung 30: Massenspektrum des Signals bei einer Retentionszeit von 13,505 -> 13,750 von FR 300 nach Pyrolyse bei 550 °C	46
Abbildung 31: Vergleichsmassenspektrum von Phthalimid aus der Datenbank.	46
Abbildung 32: Pyrogramm von FR 300 bei 550 °C (schwarz) und bei 650 °C (pink).	47
Abbildung 33: Pyrogramm der Mischung von FR 300 und PCO 900 im Verhältnis von zwei zu acht.	47
Abbildung 34: Pyrogramm einer Mischung von FR 300 und PCO 900 im Verhältnis zwei zu acht bei 550 °C (schwarz) und 650 °C (pink).	48
Abbildung 35: Pyrogramm von Polypropylen bei einer Pyrolysetemperatur von 550 °C.	48
Abbildung 36: Retentionszeit 12,5 min um den Faktor 7 vergrößert.	49
Abbildung 37: Pyrogramm von einem PP-Compound mit acht Gewichtsprozent PCO 900.	49
Abbildung 38: Pyrogramme von PP (schwarz) und PP mit acht Gewichtsprozent von PCO 900 (pink) bei 550 °C, bis zu einer Retentionszeit von vier Minuten.	50
Abbildung 39: Pyrogramm von PP (schwarz) und PP mit zwei Gewichtsprozent FR 300 (pink) bei 550 °C.	50
Abbildung 40: Pyrogramm von PP (schwarz) und PP mit zwei Gewichtsprozent FR 300 und acht Gewichtsprozent PCO 900 (pink) bei 550 °C.	51
Abbildung 41: Pyrogramme von reinem PP (1) und der Mischungen vier zu acht (2), sechs zu sechs (3), acht zu vier (4), zehn zu zwei (5), zwei zu zehn (6), zwei zu fünfzehn (7) sowie zwei zu fünf (8) von FR 300 und PCO 900 bei einer Temperatur von 550 °C bis zu einer Retentionszeit von 12 Minuten.	52
Abbildung 42: Skizze der Probenentnahme für die HT-GPC Untersuchungen. (1) unbeschädigter Bereich; (2) Brandzone am Prüfkörper; (3) abgefallener Tropfen (aufgefangen im Wasserbad).	53
Abbildung 43: HT-GPC Diagramme von Polypropylen mit den Ergebnissen des intakten Bereichs (schwarz), der Brandzone (rot) und der Tropfen (blau).	54
Abbildung 44: HT-GPC Diagramme von Polypropylen mit 15 % PCO 900, mit den Ergebnissen des intakten Bereichs (schwarz), der Brandzone (rot) und der Tropfen (blau).	55
Abbildung 45: HT-GPC Diagramme von Polypropylen mit 2 % FR 300, mit den Ergebnissen des intakten Bereichs (schwarz), der Brandzone (rot) und der Tropfen (blau).	55
Abbildung 46: HT-GPC Diagramme von Polypropylen mit 2 % FR 300 und 15 % PCO 900, mit den Ergebnissen des intakten Bereichs (schwarz), der Brandzone (rot) und der Tropfen (blau).	56
Abbildung 47: HT-GPC Diagramme der aufgefangenen Tropfen während der UL 94 Prüfung von reinem PP (grün), PP mit 15 % PCO 900 (rot), PP mit 2 % FR 300 (schwarz) und PP mit 2 % FR 300 und 15 % PCO 900 (blau).	57
Abbildung 48: Versuchsaufbau Messungen mit IR-Kamera.	58
Abbildung 49: IR-Aufnahme eines Probenstabes während einer UL-94 Prüfung. Zu sehen ist der Probestab, das Thermoelement des Brenners sowie die Markierung für den heißesten Punkt zum aufgenommenen Zeitpunkt.	58
Abbildung 50: Temperatur Zeit Diagramme der Compounds mit 2 % FR 300 (grün), 12 % PCO 900 (violett), 2 % FR 300 und 8 % PCO 900 (blau) sowie reinem PP (rot), während der UL 94-Flammschutzprüfung.	61
Abbildung 51: Compounds mit schlagzähmodifiziertem PP mit MFR-Werten von 3 g/10 min, 13 g/10 min und 35 g/10 min mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen an FR 300 und PCO 900.	66
Abbildung 52: Brandergebnisse und Zusammensetzungen der Compounds mit homo Polypropylen mit MFR-Werten von 3 g/10 min, 12 g/10 min und 19 g/10 min mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen an FR 300 und PCO 900.	67
Abbildung 53: Brandergebnisse und Zusammensetzungen der Compounds von HDPE, LDPE, LLDPE und mPE mit einer Beladung von 15 % PCO 900 oder 2 % FR 300 zusammen mit 15 % PCO 900.	68
Abbildung 54: Brandergebnisse und Zusammensetzungen der HDPE-Compounds mit variierenden Konzentrationen an FR 300 und PCO 900.	69

Abbildung 55: Brandergebnisse und Zusammensetzungen der LLDPE-Compounds mit variierenden Konzentrationen an FR 300 und PCO 900.	70
Abbildung 56: Abtropfverhalten und Temperaturen eines PP-Compounds mit 1 % FR 300 und 30 % ATH während des UL 94 Brandtests. (hs:-Hot Spot)	73
Abbildung 57: Abbildung des Moleküls SPB-100 (Daihachi).	74
Abbildung 58: UL-94 Brandergebnisse und Zusammensetzungen der PP-Compounds mit FR 300 und SPB-100.	75
Abbildung 59: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an FR 300 und SPB-100.	76
Abbildung 60: DSC Messungen der Mischungen von 2:8 (schwarz); 1:9 (rot); 5:5 (blau) und 5:10 (grün) von FR 300 und SPB-100.	76
Abbildung 61: ¹ H-NMR-Spektren einer Mischung von FR 300 und SPB-100 im Verhältnis 1:2 nach 3 minütigem Tempnern zwischen 260 °C und 350 °C bei 300 MHz.	78
Abbildung 62: ³¹ P-NMR-Spektren einer Mischung von FR 300 und SPB-100 im Verhältnis 1:2 nach 3 minütigem Tempnern zwischen 260 °C und 350 °C bei 300 MHz.	79
Abbildung 63: Vergrößerung der ¹ H-NMR-Spektren der Mischung von FR 300 und SPB-100 im Verhältnis 1:2 nach 3 minütigem Tempnern zwischen 260 °C und 350 °C bei 300 MHz.	80
Abbildung 64: PP Compounds mit MFR Werten von 3 g/10 min, 12 g/10 min und 19 g/10 min mit 5 %FR 300 und 10 % SPB-100 sowie mit 10 % SPB-100.	81
Abbildung 65: Compounds mit schlagzähmodifiziertem PP mit MFR-Werten von 2,3 g/10 min, 13 g/10 min und 35 g/10 min mit 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 oder 10 % SPB-100.	82
Abbildung 66: Compounds mit 10 % SPB-100 sowie mit einer Kombination aus 5 % FR 300 und 10 % SPB-100 in HDPE (MFR 0,7 g/10 min), LDPE (MFR 2,0 g/10 min), LLDPE (MFR 1,0 g/10 min) und mPE (MFR 2,0 g/10 min). (nc: keine Klassifizierung)	83
Abbildung 67: Ergebnisse der UL 94 Prüfung inklusive der Gesamtbrennzeiten von fünf Probestäben, von HDPE-Compounds mit unterschiedlichen Anteilen von SPB-100 und einer Mischung aus FR 300 und SPB-100. (t: Gesamtbrenndauer von fünf Prüfkörpern; nc: nicht klassifiziert)	84
Abbildung 68: Ergebnisse der UL 94 Prüfung, sowie die Gesamtbrenndauern für fünf Probestäbe, von LLDPE-Compounds mit unterschiedlichen Anteilen von SPB-100 und einer Mischung aus FR 300 und SPB-100. (nc: nicht klassifiziert)	85
Abbildung 69: Temperatur-Zeit-Diagramm der UL-94 Prüfung der PP-Compounds mit einem MFR von 19 g/10 min mit einer Beladung von 10 % SPB-100 sowie 10 % SPB-100 und 5 % FR 300.	86
Abbildung 70: Darstellung von Aluminiumhypophosphit (FR 005).	87
Abbildung 71: Darstellung von Phosphatester PX-200 (Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylenbisphosphat).	87
Abbildung 72: Darstellung von Natriumhypophosphit (Bruggolen H10).	87
Abbildung 73: UL 94 Klassifizierungen der PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen von FR 300 und Phoslite B 85 AX.	90
Abbildung 74: Erste und zweite mittlere Brandzeit, während der UL 94 Prüfung, der PP-Compounds mit FR 300 und Phoslite B 85 AX.	91
Abbildung 75: Ergebnisse der simultanen TGA/DSC Messung von FR 300 (blau), Phoslite B 85 AX (rot) und einer 1:1 Mischung von FR 300 und Phoslite B 85 AX (schwarz).	92
Abbildung 76: Ergebnisse der simultanen TGA/DSC Messung variierender Mischungen von FR 300 und Phoslite B 85 AX, mit Massenverhältnissen von 1:1 (rot), 1:2 (blau), 1:3 (grün), 1:4 (violett), 1:5 (braun), 1:6 (schwarz).	94
Abbildung 77: Temperatur-Zeit-Diagramm eines PP-Compounds mit 6 % Phoslite B 85 AX sowie eines Compounds mit 2 % FR 300 und 15 % Phoslite B 85 AX, aufgenommen während der UL 94 Prüfung.	95
Abbildung 78: Darstellung von Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylen bis phosphat (PX-200) und 4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat) (PX-202).	97
Abbildung 79: UL 94 Brandzeiten der PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen der Mischung aus 85 % FR 005 und 15 % PX-200 sowie FR 300 und Phoslite B 85 AX.	98
Abbildung 80: Abbildung von Polysulfonyldiphenylenphenylphosphonat (PSPPP).	100

Abbildung 81: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit unterschiedlichen Anteilen an PSPPP, sowie der Kombination aus PSPPP und FR 300.	101
Abbildung 82: Brandzeiten des UL 94 Tests von PP-Compounds mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Beladungen von PSPPP und FR 300.	102
Abbildung 83: Ergebnisse der DSC Messungen von PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an unterschiedlichen Mischungen an FR 300 und PSPPP. Zu sehen sind Compounds mit 2 % FR 300 und 5 % PSPPP (blau), 2 % FR 300 und 15 % PSPPP (schwarz), 10 % FR 300 und 2 % PSPPP (grün) und 15 % PSPPP (rot). Der Bereich zwischen 350 °C und 530 °C wird zusätzlich vergrößert dargestellt.	102
Abbildung 84: Temperatur-Zeit-Diagramme, der Compounds mit 2 % FR 300 und 15 % PSPPP (blau) sowie 15 % PSPPP (rot) aufgenommen während der UL 94 Prüfung mittels IR-Wärmebildkamera.	104
Abbildung 85: UL 94 Ergebnisse der Compounds mit variierenden Konzentrationen von FR 300 und PCO 900 in LLDPE, HDPE und PP.	107
Abbildung 86: Vergleich der UL 94 Ergebnisse der Compounds, die FR 300, FR 300 m, PCO 900 und PCO 910 enthalten.	108
Abbildung 87: UL 94 Ergebnisse der Compounds mit variierenden Konzentrationen an FR 300 m und PCO 910 in PP.	109
Abbildung 88: UL 94 Ergebnisse der Compounds mit variierenden Konzentrationen an FR 300 m und SPB-100 in PP.	110
Abbildung 89: Erste und zweite mittlere Brandzeit der Compounds mit vermahlenem FR 300 m und unvermahlenem FR 300 mit identischer Beladung.	112
Abbildung 90: Brandzeiten der PP-Compounds mit Beladungen von 2 % FR 300 und 8 % PSPPP, 2 % FR 300 und 15 % PSPPP, 4 % FR 300 und 6 % PSPPP sowie 2 % FR 300 m und 8 % PSPPP, 2 % FR 300 m und 15 % PSPPP und 4 % FR 300 m und 6 % PSPPP während der UL 94 Brandprüfung.	114
Abbildung 91: Tempertaur-Zeit-Diagramm der PP-Compounds mit 2 % FR 300 und 15 % PSPPP (blau), 15 % PSPPP (rot) sowie 2 % FR 300 m und 15 % PSPPP (grün) während der UL 94 Prüfung, aufgenommen mittels IR-Wärmebildkamera.	115
Abbildung 92: Unterschiede des Moleküls FR 300 (links) zu FR 301 (rechts).	117
Abbildung 93: Simultane TGA/DSC Messung von FR 301.	117
Abbildung 94: UL 94 Ergebnisse der PP-Compounds mit FR 300 m und PCO 910 (grün) sowie mit FR 301 und PCO 910 (orange) mit Konzentrationen von 1-3 % der Oxyimide sowie 4-7 % PCO 910.	119
Abbildung 95: Brandzeiten der unterschiedlichen P- Compounds mit FR 300 (blau), FR 300 m (orange), FR 301 mit einer Einarbeitungstemperatur von 190 °C (grün) und FR 301 mit einer Einarbeitungstemperatur von 225 °C (rot).	121
Abbildung 96: Ergebnisse der simultanen TGA /DSC Messungen der PP-Compounds mit 3 % FR 301 und 8 % bzw. 15 % PSPPP hergestellt mit Verarbeitungstemperaturen von 190 °C (schwarz; rot) und 225 °C (blau; grün).	124
Abbildung 97: Abbildung von 1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihydro-4,8-ethenopyrrolo[3,4-f]isoindole-2,6(1H,3H)-diyl dibenzoat (BCDIE).	128
Abbildung 98: Simultane TGA/DSC Messung von BCDIE.	128
Abbildung 99: Abbildung der Moleküle (a) 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy], (b) Benzo [1,2-c: 4,5-c '] dipyrrol-1,3,5,7 (2H, 6H) -tetron, 2,6-bis [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] und (c) 4,8-Ethenobenzo [1,2-c: 4,5-c '] dipyrrol-1,3,5,7 (2H, 6H) -tetron, 3a, 4,4a, 7a, 8,8a hexahydro-2,6-bis [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy].	130
Abbildung 100: Simultane TGA/DSC Messung von OS-1	130
Abbildung 101: Zusammenstzung und Brandergebnisse in PP-Compounds mit variierenden Beladungen OS-1, PCO 900 und SPB-100 aus der Arbeit von Thomas Driever. ^[155]	131
Abbildung 102: Abbildung der Moleküle 1H-isoindol-1,3 (2H) -dion, 2 - [[(4-methylphenyl) sulfonyl] oxy] (OS-1) (1) und dem vergleichbaren Oxyimidester 1,3-dioxoisindolin-2yl 4 methylbenzoat (OS-5) (2). ^[155]	132

Abbildung 103: Zusammensetzung und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an OS-1, OS-5 und PCO 900 aus der Arbeit von Thomas Driever. ^[155]	133
Abbildung 104: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Anteilen an OS-1 und PCO 910 sowie FR 301 und FR 300 m (*Ergebnis aus der Arbeit von Thomas Driever). ^[155]	134
Abbildung 105: Temperatur-Zeitdiagramm der PP-Compounds mit 1,5 % (blau) sowie 2 % OS-1 (rot) mit 4 % PCO 910 aufgenommen mittels IR-Kamera während der UL 94 Brandprüfung.	135
Abbildung 106: Zusammensetzung und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an OS-1, FR 300, FR 300 m, FR 301 und PX-202.	136
Abbildung 107: Ergebnisse der simultanen TGA/DSC Messung der PP-Compounds mit 2 % OS-1 und 15 % PX-202 (rot) sowie 2 % OS-1 und 8 % PX-202 (schwarz).	136
Abbildung 108: Temperatur-Zeit-Diagramm der PP-Compounds mit 2 % OS-1 und 8 % PX-202 (blau) bzw. 15 % PX-202 (rot), aufgenommen mittels IR-Kamera während der UL-94 Prüfung.	137
Abbildung 109: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an OS-1, FR 301, FR 300 m, FR 300 und PSPPP.	138
Abbildung 110: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an OS-1, FR 300, FR 300 m, FR 301 und Phoslite B 85 AX.	139
Abbildung 111: PP-Folien mit 0,5 % OS-1 mit Einarbeitungstemperaturen von 190 °C, 220 °C und 250 °C nach der B2 Prüfung.	140
Abbildung 112: Aufnahmen der IR-Kamera während des B2 Tests eines PP-Compounds mit einer Beladung von 1% OS-1, bei einer Einarbeitungstemperatur von 250°C.	141
Abbildung 113: Vergrößerte Aufnahmen der IR-Kamera während des B2 Tests eines PP-Compoundss mit einer Beladung von 1% OS-1, bei einer Einarbeitungstemperatur von 250°C.	141
Abbildung 114: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der LDPE-Compounds mit variierenden Beladungen an OS-1 bzw. FR 301 und PCO 910.	142
Abbildung 115: Temperatur-Zeit-Diagramme der LDPE-Compounds mit variierenden Beladungen von 2 % OS-1 und 5 % PCO 910 (blau), 2 % OS-1 und 6 % PCO 910 (rot) sowie 2 % OS-1 und 8 % PCO 910 (grün).	143
Abbildung 116: Schneckenkonfiguration des Process 11 Doppelschneckenextruders.	150
Abbildung 117: ¹ H-NMR-Spektren von PCO 900 nach dreiminütigem Tempern bei Temperaturen zwischen 250 °C und 290 °C, gemessen in DMSO bei 300 MHz.	1
Abbildung 118: ³¹ P-NMR-Spektrum von PCO 900, unbehandelt und nach dreiminütigem Tempern bei 250; 260; 270; 280 und 290 °C bei 300 MHz.	1
Abbildung 119: ³¹ P-NMR-Spektren einer Mischung von FR 300 und PCO 900 in einem Verhältnis 2:8 im unbehandelten Zustand und nach dreiminütigem Tempern bei 300 MHz.	2
Abbildung 120: ¹ H-NMR-Spektren der unbehandelten sowie dreiminütig getemperten Proben von FR 300 sowie der Mischung aus FR 300 und PCO 900 im Verhältnis 2:8 bei 300 MHz.	4
Abbildung 121: ¹ H-NMR-Spektren von SPB-100 nach 3 minütigem Tempern zwischen 260 °C und 350 °C bei 300 MHz.	5
Abbildung 122: ³¹ P-NMR-Spektren von SPB-100 nach 3 minütigem Tempern zwischen 260 °C und 350 °C bei 300 MHz.	6
Abbildung 123: ¹ H-NMR Spektren der unbehandelten, dreiminütig getemperten Proben von FR 300 sowie der Mischung aus FR 300 und SPB-100 im Verhältnis 5:10.	9

Schemaverzeichnis

Schema 1: Schematische Darstellung random-chain-scission und end-chain-scission. ^[1]	3
Schema 2: Schematische Darstellung des Polymerabbaus.	3
Schema 3: Schematische Darstellung des Polymerabbaus, (1) intramolekularer H-Transfer, (2) intermolekularer H-Transfer. ^[14]	4
Schema 4: Schematische Darstellung des Polymerabbaus end-chain-scission. ^[14]	4

Schema 5: Schema des Polymerabbaus <i>chain-stripping</i> .	4
Schema 6: Mögliche Abbruchreaktionen.	5
Schema 7: Stabilität der Polyolefine abnehmend mit dem Grad der Verzweigung. ^[1]	6
Schema 8: Bolland und Gee Mechanismus für die Oxidation eines Polymers (RH).	7
Schema 9: Grafische Darstellung des Brandzyklus von Polymeren.	8
Schema 10: Bildung von Radikalen in der kondensierten Phase.	10
Schema 11: Radikalische Reaktionen in der Gasphase.	10
Schema 12: Synergismus zwischen Antimontrioxid und dem Halogen.	11
Schema 13: Bildung von Antimontribromid in der kondensierten Phase. ^[65]	11
Schema 14: Reduktion des Antimontribromid und anschließende Oxidation des dabei entstandenen metallischen Antimon in der Gasphase der Verbrennung. ^[65]	11
Schema 15: Reaktionen des Antimonoxid und Antimonhydroxid in der Gasphase der Verbrennung.	11
Schema 16: Mögliche Reaktionen von phosphorhaltigen Radikalen in der Gasphase. ^[90]	14
Schema 17: Thermische Zersetzung von ATH unter Freiwerden von Wasser. ^[102]	15
Schema 18: (VII) Alkoxyamin (NOR HALS Molekül) als Radikalgenerator auf struktureller Basis von sterisch gehindertem Piperidin. ^[71]	16
Schema 19: Thermolyse von Alkoxyaminen. ^[95]	17
Schema 20: (VIII) AZO NOR Verbindung (Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)diazen), (IX) Alkoxyamin (Bis(1-undecanoxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)carbonat), (X) Dimethylspirophosphat.	17
Schema 21: XI Oxyimidester (O,O'-Terephthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester).	18
Schema 22: Systematische Vorgehensweise mit dem Ziel der Mechanismusaufklärung.	29
Schema 23: Darstellung von O,O',O''-Trimesoyl-tri-N,N',N''-phthalimidester (FR300).	151
Schema 24: Darstellung O,O'-Isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimidester (FR 301).	151
Schema 25: Darstellung von N-tosyloxyphtalimid (OS-1). ^[155]	152
Schema 26: Darstellung von N,N'-Dihydroxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxyldiimid(BCDI). ^[1]	152
Schema 27: Darstellung von 1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihydro-4,8-ethenopyrrolo[3,4-f]isoindole-2,6(1H,3H)-diyl dibenzoat (BCDIE).	153

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Energieverbrauch der Zersetzungen und Zersetzungstemperaturen von ATH, MDH und Böhmit. ^[96]	15
Tabelle 2: Klassifizierungskriterien der UL 94 Vertikalbrennprüfung nach DIN EN 60695-11-10.	23
Tabelle 3: Mischungsverhältnisse der mittels TGA/DSC untersuchten Proben und deren Ergebnisse der UL 94 im PP-Compound.	33
Tabelle 4: Energien der Peakflächen der simultanen TGA/DSC Untersuchung der unterschiedlichen Mischungen von PCO 900 und FR 300, mit den jeweiligen der Ergebnissen der UL-94 Prüfungen.	35
Tabelle 5: Peakflächenverhältnisse der ¹ H-NMR-Spektren der unbehandelten sowie dreiminütig getemperten Proben von FR 300 sowie der Mischung aus FR 300 und PCO 900 im Verhältnis 2:8.	43
Tabelle 6: Zusammensetzungen der mittels Pyrolyse-GC/MS geprüften PP-Compounds mit den jeweils erreichten UL-94 Klassifizierungen.	51
Tabelle 7: Aufnahmen der Temperaturen während des UL-94 Tests von den Compounds mit 2 % FR 300, 12 % PCO 900, reinem Polypropylen und einer Kombination von 2 % FR 300 und 8 % PCO 900. Die Aufnahmen wurden nach 5 Sekunden Beflammung, nach 10 Sekunden Beflammung, zwischen den zwei Beflammungszyklen und dann wieder nach 5 und 10 Sekunden der zweiten Beflammung aufgenommen. Angegeben wird jeweils die maximale Temperatur des Prüfkörpers.	59

Tabelle 8: Temperaturen während des UL-94 Tests der Compounds mit 2 % FR 300, 12 % PCO 900, reinem Polypropylen und einer Kombination von 2 % FR 300 und 8 % PCO 900 jeweils nach 5 Sekunden und 10 Sekunden Beflammung des ersten und zweiten Beflammungszyklus, sowie zwischen den zwei Beflammungszyklen. Angegeben wird jeweils die maximale Temperatur des Prüfkörpers.....	61
Tabelle 9: Temperatur zu Beginn des Tropfens, von reinem Polypropylen, 2 % FR 300 und einer Mischung aus 2 % FR 300 und 8 % PCO 900. Angegeben wird jeweils die maximale Temperatur des Prüfkörpers.....	62
Tabelle 10: Optimierungsstrategie anhand der Ergebnisse aus Abschnitt 5.1 bis 5.6.....	64
Tabelle 11: Verwendete PP Typen zur Bewertung des Einflusses der Schmelze-Massefließrate auf Compounds, die den Radikalgenerator FR 300 enthalten. (MFR in g/10 min mit 2,13 kg bei 230 °C)	65
Tabelle 12: Liste unterschiedlicher Klassen, Produktbezeichnungen und Stoffeigenschaften der getesteten kommerziellen Synergisten.	70
Tabelle 13: Brandergebnisse und Zusammensetzungen der PP-Compounds mit FR 300, ATH, MDH und Böhmit.....	73
Tabelle 14: Energien der Peakflächen, der simultanen TGA/DSC Untersuchung, der unterschiedlichen Mischungen von SPB-100 und FR 300, mit den jeweiligen Ergebnissen der UL-94 Prüfungen.	77
Tabelle 15: Peakflächenverhältnisse der ¹ H-NMR-Spektren der unbehandelten sowie dreiminütig getemperten Proben von FR 300 sowie der Mischung aus FR 300 und SPB-100 im Verhältnis 5:10.	81
Tabelle 16: Aufnahmen der Temperaturen während des UL-94 Tests der homo PP-Compounds, mit einer Schmelze-Massefließrate von 19 g/10 min, mit 5 % FR 300, 10 % SPB-100, sowie 10 % SPB-100. Die Aufnahmen wurden nach 5 Sekunden Beflammung, nach 10 Sekunden Beflammung, zwischen den zwei Beflammungszyklen und dann wieder nach 5 und 10 Sekunden der zweiten Beflammung aufgenommen.	86
Tabelle 17: Zusammensetzung und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an FR 300 und Bruggolen H10.....	88
Tabelle 18: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an FR 300 und FR 005.....	88
Tabelle 19: Zusammensetzung und Brandergebnisse der UL 94 Prüfung der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an FR 300 und Phoslite B 85 AX.	89
Tabelle 20: Mischungen von FR 300 und Phoslite B 85 AX zur Untersuchung mittels simultaner TGA/DSC.....	93
Tabelle 21: Zusammensetzung und Ergebnisse der UL 94 Prüfung der PP-Compounds mit FR 300 und Phoslite B85 AX.	93
Tabelle 22: Aufnahmen der Temperaturen während des UL 94 Tests von PP-Compounds, mit 6 % Phoslite B 85 AX sowie 2 % FR 300 mit 15 % Phoslite B 85 AX. Die Aufnahmen wurden nach 5 Sekunden Beflammung, nach 10 Sekunden Beflammung, zwischen den zwei Beflammungszyklen und dann wieder nach 5 und 10 Sekunden der zweiten Beflammung aufgenommen.....	96
Tabelle 23: Zusammensetzung der PP Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an FR 300 und PX-200, sowie deren Brandergebnisse der UL 94 Prüfung.	99
Tabelle 24: Zusammensetzung der PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an FR 300 und PX-202, sowie deren Brandergebnisse der UL 94 Prüfung.	100
Tabelle 25: Zusammensetzungen der mittels simultaner TGA/DSC untersuchten PP-Compounds mit unterschiedlichen Beladungen an FR 300 und PSPPP mit den jeweils erreichten Energien und den zugehörigen Branddauern.....	103
Tabelle 26: Aufnahmen der Temperaturen während des UL 94 Tests von den PP-Compounds, mit 15 % PSPPP sowie 2 % FR 300 und 15 % PSPPP. Die Aufnahmen wurden nach 5 Sekunden Beflammung, nach 10 Sekunden Beflammung, zwischen den zwei Beflammungszyklen und dann wieder nach 5 und 10 Sekunden der zweiten Beflammung aufgenommen. Die Werte der Probe mit 15 % PSPPP werden nach der ersten Beflammung in 5 Sekunden-Schritten festgehalten.	105

Tabelle 27: Zusammensetzung und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit FR 300 m und Phoslite B 85 AX.....	111
Tabelle 28: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse der PP-Compounds mit FR 300 m und PX-202 im Vergleich zu den Compounds mit FR 300 und PX-202.	112
Tabelle 29: Zusammensetzungen und Ergebnisse der UL 94 Brandprüfung der PP-Compounds mit FR 300 m und PSPPP.....	113
Tabelle 30: Aufnahmen der Temperaturen während des UL 94 Tests von den PP-Compounds mit 15 % PSPPP, 2 % FR 300 m und 15 % PSPPP sowie 2 % FR 300 und 15 % PSPPP. Die Aufnahmen wurden nach 5 Sekunden Beflammung und 10 Sekunden der ersten Beflammung, zwischen den zwei Beflammungszyklen und dann wieder nach 5 und 10 Sekunden der zweiten Beflammung aufgenommen. Die Werte der Probe mit 15 % PSPPP werden nach der ersten Beflammung in 5 Sekunden Schritten festgehalten.	115
Tabelle 31: UL 94 Brandergebnisse und Zusammensetzungen der PP-Compounds mit FR 301 und PCO 900. Bei einer Einarbeitungstemperatur von 190 °C.....	118
Tabelle 32: UL 94 Brandergebnisse der Compounds mit FR 301 und PCO 910 bei Verarbeitungstemperaturen von 190 °C (1; 3 , 4) und 225 °C (2).	118
Tabelle 33: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse von PP-Compounds mit einer Verarbeitungstemperatur von 190 °C und mit variierenden Beladungen an FR 301 und Phoslite B 85 AX.	120
Tabelle 34: Zusammensetzungen und UL-94 Brandergebnisse von PP-Compounds mit einer Verarbeitungstemperatur von 225 °C und mit variierenden Beladungen an FR 301 und Phoslite B 85 AX.	121
Tabelle 35: Ergebnisse der UL-94 Brandprüfung der Compounds mit 2 % FR 300, bzw. 3 % FR 301 mit 8 % PX-202 oder 15 % PX-202	122
Tabelle 36: Zusammensetzungen und UL 94 Ergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Beladungen an FR 301 und PSPPP und einer Einarbeitungstemperatur von 190 °C sowie 225 °C (orange).....	123
Tabelle 37: Ergebnisse der DSC-Messungen und UL 94 Brandprüfungen, der PP-Compounds mit 3 % FR 301 und 8 % oder 15 % PSPPP, hergestellt bei einer Verarbeitungstemperatur von 190 °C (grün markiert) und 225 °C (orange markiert).	124
Tabelle 38: Zusammensetzungen und UL 94 Brandergebnisse von LDPE-Compounds mit variierenden Beladungen von FR 301 und PCO 910.....	125
Tabelle 39: Zusammensetzungen und Ergebnisse des B2 Tests von LDPE-Compounds mit variierenden Beladungen an FR 301 und PCO 910.....	126
Tabelle 40: UL 94 Brandergebnisse und Zusammensetzungen der PP-Compounds mit 20 % Talk bzw. 1 % PTFE und variierenden Beladungen an FR 300 und PCO 900.	127
Tabelle 41: Zusammensetzungen und Brandergebnisse der PP-Compounds mit variierenden Anteilen an BCDIE und PCO 900.....	129
Tabelle 42: PP-Compounds mit ein bzw. zwei Gewichtsprozent OS-1, hergestellt bei Verarbeitungstemperaturen von 190 °C, 220 °C und 250 °C, geprüft mittels B2 Test.....	140
Tabelle 43: Zusammensetzungen und Ergebnisse des B2 Tests der LDPE-Folien mit variierenden Beladungen an OS-1 und PCO 910.	143
Tabelle 44: Verwendete Polymere	148
Tabelle 45: Tabelle der verwendeten Chemikalien und Substanzen.	148
Tabelle 46: Klassifizierungskriterien der UL 94 Vertikalbrennprüfung.....	154

Abkürzungsverzeichnis

Abs	Absolutiert
Äq	Äquivalente
APP	Amoniumpolyphosphat
ATH	Aluminiumhydroxid
ATO	Antimontrioxid
BCDIE	1,3,5,7-tetraoxo-5,7-dihydro-4,8-ethenopyrrolo[3,4-f]isoindole-2,6(1H,3H)-diyl dibenzoat
bzw	Beziehungsweise
c	Lichtgeschwindigkeit
ca.	circa
C-Hal-Bindungsenergie	Kohlenstoff-Halogen-Bindungsenergie
CAS Nr.	Chemical Abstract Service Registrierungsnummer
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenantren-10-oxid
DSC	differential scanning calorimetry
E	Emissionsvermögen beliebiger grauer Körper
endo	endotherm
E _s	Emissionsvermögen schwarzer Körper
EVA	Ethylen-Vinylacetat
exo	exotherm
FPA _s	Focal Plane Arrays
FR 005	Aluminiumhypophosphit
FR 300	O,O',O''-Trimesyloyl-tri-N,N',N''-phthalimidester
FR 301	O,O'Isophthaloyl-bis-N,N'phthalimidester
FR 300 m	O,O',O''-Trimesyloyl-tri-N,N',N''-phthalimidester vermahlen
h	Plancksches Wirkunsquantum
HALS	Hindred Amin Light Stabilizer
HDPE	High Density Polyethylen
hs	Hot Spot
HT-GPC	Hochtemperatur Gelpermeationschromatographie
IR	Infrarot
k	Boltzmann Konstante
LDPE	Low Density Polyethylen
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
M _λ	spektrale spezifische Austrahlung
MDH	Magnesiumhydrid
MFR	Schmelze-Massefließrate (Meltflowrate)
MHz	Megahertz
Mmol	millimol
mPE	Metallocen polyethylen
nb	nicht bestanden
nc	not classified
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
Nr.	Nummer
OS-1	N-tosyloxyphthalimid (Oxysulfon-1)
PCO 900	Dimethylspiroposphat
PCO 910	Dimethylspiroposphat
PE	Polyethylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen

ppm	parts per million
PSPPP	Poly[oxy(phenylphosphinylidene)oxy-1,4-phenylenesulfonyl-1,4-phenylene]
PX 200	Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)-m-phenylenbisphosphat
PX 202	4,4'-Biphenyl bis(2,6-xylyl phosphat)
Py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrum
Smp	Schmelzpunkt
T	Temperatur
t _{ges}	Gesamtzeit
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGA/DSC	Simultane Thermogravimetrische Analyse und differential scanning calorimetry
UV	Ultraviolett
z.B.	zum Beispiel
α	Absorptionsvermögen
ε	Emissionsgrad
λ	Wellenlänge

Literaturverzeichnis

- [1] M. J. Hurley, D. T. Gottuk, J. R. Hall Jr., K. Harada, E. D. Kuligowski, M. Puchovsky, J. L. Torero, J. M. Watts Jr., C. J. Wieczorek (Hrsg.) *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, Springer New York, **2002**.
- [2] "Unsere Forderungen für den Klimaschutz", zu finden unter <https://fridaysforfuture.de/>, **2019**; Zugriffen: 13.06.2019.
- [3] Europäisches Parlament, "Plastik im Meer: Fakten, Auswirkungen und neue EU-Regeln", zu finden unter <http://www.europarl.europa.eu/news/de/headlines/society/20181005STO15110/plastik-im-meer-fakten-auswirkungen-und-neue-eu-regeln>, **2018**; Zugriffen: 13.06.2019.
- [4] S. Winkler, "Wal mit 40 Kilo Plastik im Bauch vor den Philippinen gestrandet", zu finden unter <https://www.welt.de/kmpkt/article190448463/Wal-mit-40-Kilogramm-Plastik-im-Bauch-gestrandet.html>, **2019**; Zugriffen: 13.06.2019.
- [5] C. Brüninghaus, "Kunststoffe im Automobil", zu finden unter <https://www.springerprofessional.de/elektromobilitaet/leichtbau/kunststoffe-im-automobil/6562302>, **2013**; Zugriffen: 13.06.2019.
- [6] A.-K. Marr, "Sind wir nicht alle ein bisschen öko? Einweg gegen Mehrweg", zu finden unter <https://www.spiegel.de/wissenschaft/technik/einwegverpackungen-mehrwegverpackungen-streit-um-oekobilanz-a-1203621.html>, **2018**; Zugriffen: 13.06.2019.
- [7] J. Murphy, *Additives for Plastics Handbook*, Elsevier Science Ltd., Kidlington, Oxford, UK, New York, NY, USA, **2001**.
- [8] C. Kahlweit, "Ein Jahr nach dem Feuer im Grenfell Tower. Hochhausbrand in London", zu finden unter <https://www.sueddeutsche.de/panorama/hochhausbrand-in-london-ein-jahr-nach-dem-feuer-im-grenfell-tower-1.4009906>, **2018**; Zugriffen: 13.06.2019.
- [9] Umweltbundesamt, *Bromierte Flammschutzmittel in Elektro- und Elektronikgeräten: Das Flammschutzmittel Decabromdiphenylether (DecaBDE) ist durch umweltverträglichere Alternativen ersetzbar*. Fachpapier, Dessau-Roßlau, **2007**.
- [10] R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, M. Stec, DE102013005307.2, **2013**.
- [11] *Norm DIN 4102-1 1998*.
- [12] V. J. Triacca, P. E. Gloor, S. Zhu, A. N. Hrymak, A. E. Hamielec, *Polym. Eng. Sci.* **1993**, 33, 445.
- [13] T. Faravelli, M. Pincioli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2001**, 60, 103.
- [14] C. A. Wilkie, A. B. Morgan, *Fire retardancy of polymeric materials*, 2. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2010**.
- [15] S. V. Levchik, A. B. Morgan, C. A. Wilkie (Hrsg.) *Flame Retardant Polymer Nanocomposites. Introduction to flame retardancy and polymer flammability*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, **2007**.
- [16] J. Pospíšil, Z. Horák, Z. Kruliš, S. Nešpůrek, S.-i. Kuroda, *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 65, 405.
- [17] S. Özlem-Gundogdu, E. A. Gurel, J. Hacaloglu, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, 113, 529.
- [18] T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, *Macromolecules* **1986**, 19, 2160.
- [19] J. Yu, L. Sun, C. Ma, Y. Qiao, H. Yao, *Waste management (New York, N.Y.)* **2016**, 48, 300.
- [20] S. J. Lapporte, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 759.
- [21] G. Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe. Struktur ; Eigenschaften ; Anwendung*, 3. Aufl., Carl Hanser Fachbuchverlag, München, **2011**.
- [22] M. Matzen, B. Kandola, C. Huth, B. Schartel, *Materials (Basel, Switzerland)* **2015**, 8, 5621.
- [23] Q. Xie, H. Zhang, R. Ye, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 166, 1321.
- [24] X. Huang, *Scientific Reports* **2018**, 8.

- [25] F. Kempel, B. Schartel, J. M. Marti, K. M. Butler, R. Rossi, S. R. Idelsohn, E. Oñate, A. Hofmann, *Fire and Materials* **2015**, 39, 570.
- [26] Y. Wang, F. Zhang, X. Chen, Y. Jin, J. Zhang, *Fire and Materials* **2010**, 34, 203.
- [27] A. I. Balabanovich, A. Hornung, d. Merz, H. Seifert, *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 85, 713.
- [28] J. W. Nicholson, P. F. Nolan, *Fire and Materials* **1983**, 7, 89.
- [29] Q. Ying, Y. Zhao, Y. Liu, *Die Makromolekulare Chemie* **1991**, 192, 1041.
- [30] A. P. Mouritz, A. G. Gibson, *Fire properties of polymer composite materials*, Springer, Dordrecht, **2006**.
- [31] Michel Le Bras, Serge Bourbigot, Christelle Delporte, Catherine Siat, Yannick Le Tallec, *Fire and Materials* **1996**, Vol. 20, 191.
- [32] L. Shi, G. Zhang, *11th Asia-Pacific Conference on Combustion, The University of Sydney, NSW Australia 10th -14th December 2017* **2017**.
- [33] A. Fina, G. Camino, *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, 22, 1147.
- [34] S. Zhang, A.R. Horrocks, *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 1517.
- [35] Umweltbundesamt, "Anteil der Kunststoffsorten an der Verarbeitungsmenge Kunststoffe 2017", zu finden unter <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/kunststoffabfaelle#textpart-2>, **2018**; Zugriffen: 16.06.2019.
- [36] E. Kiran, J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, 20, 2045.
- [37] L. A. Wall, S. Straus, *Journal of Polymer Science* **1960**, 44, 313.
- [38] S. Kumar, R. K. Singh, *Journal of Petroleum Engineering* **2013**, 2013, 1.
- [39] Y. Tsuchiya, K. Sumi, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1968**, 6, 415.
- [40] a) J. H. Adams, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1970**, 8, 1077; b) R. Bernstein, S. M. Thornberg, R. A. Assink, A. N. Irwin, J. M. Hochrein, J. R. Brown, D. K. Derzon, S. B. Klamo, R. L. Clough, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, 92, 2076.
- [41] S. Moll, *Dissertation*, Technischen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg, **2017**.
- [42] P. Čaučík, M. Považancová, J. Durmis, M. Karvaš, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1983**, 114, 123.
- [43] J. Pospíšil, W.-D. Habicher, S. Al-Malaika, H. Zweifel, S. Nešprek, *Macromolecular Symposia* **2001**, 176, 55.
- [44] T. R. Hull, B. K. Kandola (Hrsg.) *Fire retardancy of polymers. New strategies and mechanisms; [the 11th Meeting on Fire Retardant Polymers (FRPM'07)]*, RSC Publ, Cambridge, **2009**.
- [45] A. B. Morgan, C. A. Wilkie (Hrsg.) *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2007**.
- [46] M. M. Hirschler, *Journal of Fire Sciences* **1987**, 5, 289.
- [47] N. Menad, B. Björkman, E. G. Allain, *Resources, Conservation and Recycling* **1998**, 24, 65.
- [48] R. T. Hull, A. Stec (Hrsg.) *Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms. Polymers and Fire*, RSC Publ, Cambridge, **2009**.
- [49] M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring, *Materials (Basel, Switzerland)* **2010**, 3, 4300.
- [50] J. Green, *Journal of Fire Sciences* **1996**, 14, 426.
- [51] D. E. Stuetz, A. H. Diedwardo, F. Zitomer, B. P. Barnes, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1975**, 13, 585.
- [52] B. Rimez, H. Rahier, G. van Assche, T. Artoos, M. Biesemans, B. van Mele, *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 800.
- [53] J.-w. Gu, G.-c. Zhang, S.-l. Dong, Q.-y. Zhang, J. Kong, *Surface and Coatings Technology* **2007**, 201, 7835.
- [54] E. D. Weil, *Journal of Fire Sciences* **2011**, 29, 259.
- [55] M. Aubert, C.-E. Wilén, R. Pfaendner, S. Kniesel, H. Hoppe, M. Roth, *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 328.
- [56] T. R. Hull, A. Witkowski, L. Hollingbery, *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 1462.

- [57] M. Alaei, P. Arias, A. Sjödin, Å. Bergman, *Environment International* **2003**, 29, 683.
- [58] S. V. Levchik, E. D. Weil, *Journal of Fire Sciences* **2006**, 24, 345.
- [59] T. Tirri, M. Aubert, W. Pawelec, A. Holappa, C.-E. Wilén, *Polymers* **2016**, 8, 360.
- [60] J. Kaspersma, C. Doumen, S. Munro, A.-M. Prins, *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 77, 325.
- [61] P. W. Dufton, *Fire - additives and materials. A report from Rapra's industry analysis and publishing group*, Rapra Technology, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K., **1995**.
- [62] A. R. Horrocks, D. Price, *Fire retardant materials*, CRC Press, Boca Raton, FL, Cambridge, England, **2001**.
- [63] A. Covaci, S. Harrad, M. A.-E. Abdallah, N. Ali, R. J. Law, D. Herzke, C. A. de Wit, *Environment International* **2011**, 37, 532.
- [64] S. V. Levchik in *Flame Retardant Polymer Nanocomposites* (Hrsg.: A. B. Morgan, C. A. Wilkie), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2007**, S. 1–29.
- [65] A. F. Grand, C. A. Wilkie (Hrsg.) *Fire retardancy of polymeric materials*, Dekker, New York, **2000**.
- [66] J. Troitzsch, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1993**, 74, 125.
- [67] G. C. Tesoro, *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* **1978**, 13, 283.
- [68] M. Y. Wang, A. R. Horrocks, S. Horrocks, M. E. Hall, J. S. Pearson, S. Clegg, *Journal of Fire Sciences* **2000**, 18, 265.
- [69] W. Pawelec, *Dissertation*, Åbo Akademi University, Turku, **2014**.
- [70] E. D. Weil, S. V. Levchik, *Journal of Fire Sciences* **2008**, 26, 5.
- [71] A. M. Chatterjee, M. A. Spalding (Hrsg.) *Handbook of industrial polyethylene and technology. Definitive guide to manufacturing, properties, processing, applications and markets*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2017**.
- [72] L. Yoav Bar-Yaakov, B.-S. Ita Finberg, M. Smadar Hini, US20110178216A1, **2009**.
- [73] E. D. Weil, S. V. Levchik, *Flame retardants for plastics and textiles. Practical applications*, 2. Aufl., Hanser Publishers, Munich, Cincinnati, **2016**.
- [74] R. Pfaendner, *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98, 2430.
- [75] E. Clausen, E. S. Lahaniatis, M. Bahadir, D. Bieniek, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* **1987**, 327, 297.
- [76] S. Kemmlin, O. Hahn, O. Jann, *Emissionen von Flammenschutzmitteln aus Bauprodukten und Konsumgütern*, Berlin, **2003**.
- [77] Umweltbundesamt, *Bromierte Flammenschutzmittel - Schutzengel mit schlechten Eigenschaften?*, Dessau-Roßlau, **2008**.
- [78] Bayrisches Landesamt für Umwelt, *Bromierte Diphenylether*, Augsburg, **2014**.
- [79] S. L. Waaijers, J. Hartmann, A. M. Soeter, R. Helmus, S. A.E. Kools, P. de Voogt, W. Admiraal, J. R. Parsons, M. H.S. Kraak, *Science of The Total Environment* **2013**, 463, 1042.
- [80] S.-Y. Lu, I. Hamerton, *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1661.
- [81] M. Bonnet, *Kunststoffe in der Ingenieur-anwendung: verstehen und zuverlässig auswählen*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2009**.
- [82] a) R. Delobel, M. Le Bras, N. Ouassou, F. Alistiqsa, *Journal of Fire Sciences* **1990**, 8, 85; b) B. Dittrich, K.-A. Wartig, R. Mülhaupt, B. Scharrel, *Polymers* **2014**, 6, 2875.
- [83] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, *Macromolecular Materials and Engineering* **2004**, 289, 499.
- [84] M. Le Bras, S. Bourbigot, G. Camino, R. Delobel, *Fire Retardancy of Polymers. The Use Of Intumescence*, 1. Aufl., Elsevier Reference Monographs, Cambridge, England, **1998**.
- [85] S. Zhou, L. Song, Z. Wang, Y. Hu, W. Xing, *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 1799.
- [86] S. Bourbigot, S. Duquesne, J.-M. Leroy, *Journal of Fire Sciences* **1999**, 17, 42.
- [87] P. Anna, G. Marosi, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 77, 243.
- [88] X.-P. Hu, Y.-L. Li, Y.-Z. Wang, *Macromolecular Materials and Engineering* **2004**, 289, 208.
- [89] G. Marosi, P. Anna, I. Balogh, G. Bertalan, A. Tohl, M. A. Maatoug, *Journal of thermal analysis* **1997**, 48, 717.

-
- [90] B. Schartel, *Materials (Basel, Switzerland)* **2010**, 3, 4710.
- [91] M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Delporte, C. Siat, Y. Le Tallec, *Fire and Materials* **1996**, 20, 191.
- [92] S. V. Levchik, E. D. Weil, *Polymer International* **2000**, 49, 1033.
- [93] M. Lewin, M. Endo, *Polymers for Advanced Technologies* **2003**, 14, 3.
- [94] M. Lewin, *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, 13.
- [95] C.-E. Wilén, R. Pfaendner, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129, 925.
- [96] R. Pfaendner in *Handbook of industrial polyethylene and technology. Definitive guide to manufacturing, properties, processing, applications and markets* (Hrsg.: A. M. Chatterjee, M. A. Spalding), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2017**, S. 921–934.
- [97] C. D. Papaspyrides, P. Kiliaris (Hrsg.) *Polymer green flame retardants. A comprehensive guide to additives and their applications*, Elsevier Science, Burlington, **2014**.
- [98] S. Miyata, T. Imahashi, H. Anabuki, *Journal of Applied Polymer Science* **1980**, 25, 415.
- [99] R. N. Rothon, P. R. Hornsby, *Polymer Degradation and Stability* **1996**, 54, 383.
- [100] P. A. Larcey, J. P. Redfern, G. M. Bell, *Fire and Materials* **1995**, 19, 283.
- [101] Harper, C. A, *Handbook of Building Materials for Fire Protection*, The McGraw-Hill Companies, United States of America, **2004**.
- [102] A. B. Morgan, J. W. Gilman, *Fire and Materials* **2013**, 37, 259.
- [103] P. R. Hornsby, *Macromolecular Symposia* **1996**, 108, 203.
- [104] P. R. Hornsby, *Fire and Materials* **1994**, 18, 269.
- [105] Z. Wang, B. Qu, W. Fan, P. Huang, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 81, 206.
- [106] T. Overholt, J. Smyers, **2003**.
- [107] C. Henrist, J.-P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont, R. Cloots, *Journal of Crystal Growth* **2003**, 249, 321.
- [108] S. V. Levchik, P. MOY, G. R. Alessio, G. SHAWHAN, J. Innes, WO 2013085788 A1, **2012**.
- [109] M.S. Cross, P.A. Cusack, P.R. Hornsby, *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 79, 309.
- [110] W.C.E. Schofield, S. J. Hurst, G. C. Lees, C. M. Liauw, R. N. Rothon, *Composite Interfaces* **1997**, 5, 515.
- [111] G. Beyer, *Plastics, Additives and Compounding* **2002**, 4, 22.
- [112] G. Beyer, *Journal of Fire Sciences* **2005**, 23, 75.
- [113] M. Batistella, B. Otazaghine, R. Sonnier, A.-S. Caro-Bretelle, C. Petter, J.-M. Lopez-Cuesta, *Polymer Degradation and Stability* **2014**, 100, 54.
- [114] M. Du, B. Guo, D. Jia, *Polymer International* **2010**, 59, 574.
- [115] G. Beyer, *Fire and Materials* **2002**, 26, 291.
- [116] J. Gong, R. Niu, N. Tian, X. Chen, X. Wen, J. Liu, Z. Sun, E. Mijowska, T. Tang, *Polymer* **2014**, 55, 2998.
- [117] Z. Han, Y. Wang, W. Dong, P. Wang, *Materials Letters* **2014**, 128, 275.
- [118] U. Zucchelli, WO2014121804A1, **2013**.
- [119] S. V. Levchik, J. Zilberman, A. Desikan, G. R. Alessio, WO2013116283A1, **2012**.
- [120] A. A. Sener, E. Demirhan, *Materials & Design* **2008**, 29, 1376.
- [121] S.-H. Chiu, W.-K. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 67, 989.
- [122] F. Okisaki, A. Hamada, S. Endo, G. Ochiai, **1996**.
- [123] C.-E. Wilén, R. Pfaendner in *Polymer green flame retardants. A comprehensive guide to additives and their applications* (Hrsg.: C. D. Papaspyrides, P. Kiliaris), Elsevier Science, Burlington, **2014**, S. 267–288.
- [124] K. Cao, S.-l. Wu, S.-l. Qiu, Y. Li, Z. Yao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 121220131051002.
- [125] R. Pfaendner, *Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9, 1338.
- [126] M. Roth, US 8349923 B2, **2008**.
- [127] M. Aubert, R. C. Nicolas, W. Pawelec, C.-E. Wilén, M. Roth, R. Pfaendner, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22, 1529.
- [128] M. Aubert, T. Tirri, C.-E. Wilén, A. François-Heude, R. Pfaendner, H. Hoppe, M. Roth, *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 1438.

- [129] T. Tirri, M. Aubert, W. Pawelec, C.-E. Wilén, R. Pfaendner, H. Hoppe, M. Roth, J. Sinkkonen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131.
- [130] W. Pawelec, M. Aubert, R. Pfaendner, H. Hoppe, C.-E. Wilén, *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 948.
- [131] W. Pawelec, A. Holappa, T. Tirri, M. Aubert, H. Hoppe, R. Pfaendner, C.-E. Wilén, *Polymer Degradation and Stability* **2014**, 110, 447.
- [132] C. E. Wilen, M. Aubert, T. Tirri, W. Pawelec, US20160289566A1, **2016**.
- [133] R. Pfaendner, M. Mazurowski, WO2015180888A1, **2015**.
- [134] R. Pfaendner, M. Mazurowski, US2017260362A1, **2017**.
- [135] V. Butz, WO2010EP58344, **2010**.
- [136] K.-P. Möllmann, M. Vollmer, *Physikalische Blätter* **2000**, 65.
- [137] B. P. Jelle, S. E. Kalnæs, T. Gao, *Energy and Buildings* **2015**, 96, 329.
- [138] M. Vollmer, K.-P. Möllmann, *Infrared thermal imaging. Fundamentals, research and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2018**.
- [139] O. Breitenstein, M. L. W. Warta, *Lock-in Thermography*, Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, **2010**.
- [140] K. Lüders, R. O. Pohl, *Pohls Einführung in die Physik. Band 2: Elektrizitätslehre und Optik*, 23. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [141] D. Karstädt, K.-P. Möllmann, F. Pinno, M. Vollmer, *Phys. Unserer Zeit* **1998**, 29, 6.
- [142] A. Bendada, A. Derdouri, Y. Simard, M. Lamontagne, *Transactions of the Institute of Measurement and Control* **2007**, 29, 431.
- [143] R. Girwidz, *Physik und Didaktik in Schule und Hochschule* **2008**, 1.
- [144] F. Bernhard, *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [145] *Standard for tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances*, 5. Aufl., Underwriters' Laboratories, Northbrook, Ill., **2001**.
- [146] *Norm DIN 4102-1* 1998.
- [147] Maria Stec, *Master Thesis*, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2013**.
- [148] H. Saeidian, M. Babri, Z. Mirjafary, M. T. Naseri, M. Sarabadani, D. Ashrafi, S. S. M. Faraz, *International Journal of Mass Spectrometry* **2014**, 369, 59.
- [149] G. Moad, D. H. Solomon, *The chemistry of radical polymerization*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- [150] M. P. Luda, R. Dall'Anese, *Polymer Degradation and Stability* **2014**, 110, 35.
- [151] S. Zhang, S. Ali, H. Ma, L. Zhang, Z. Wu, D. Wu, T. S. Hu, *The journal of physical chemistry. B* **2016**, 120, 11307.
- [152] H. Liu, X. Wang, D. Wu, *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 118, 45.
- [153] A. L. Higginbotham, J. R. Lomeda, A. B. Morgan, J. M. Tour, *ACS applied materials & interfaces* **2009**, 1, 2256.
- [154] Z. Matusinovic, H. Lu, C. A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 1563.
- [155] Thomas Driever, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2017**.
- [156] R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, A. Leipold, T. Driever, DE102017212772B3, **2017**.
- [157] R. Pfaendner, E. Metzsch-Zilligen, A. Leipold, T. Driever, WO002019020699A1, **2018**.



Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Disseration selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Ort, Datum

Anina Leipold